Numéro d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O. 10. 192

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

POUR OBTENIR LE GRADE DE *DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES*

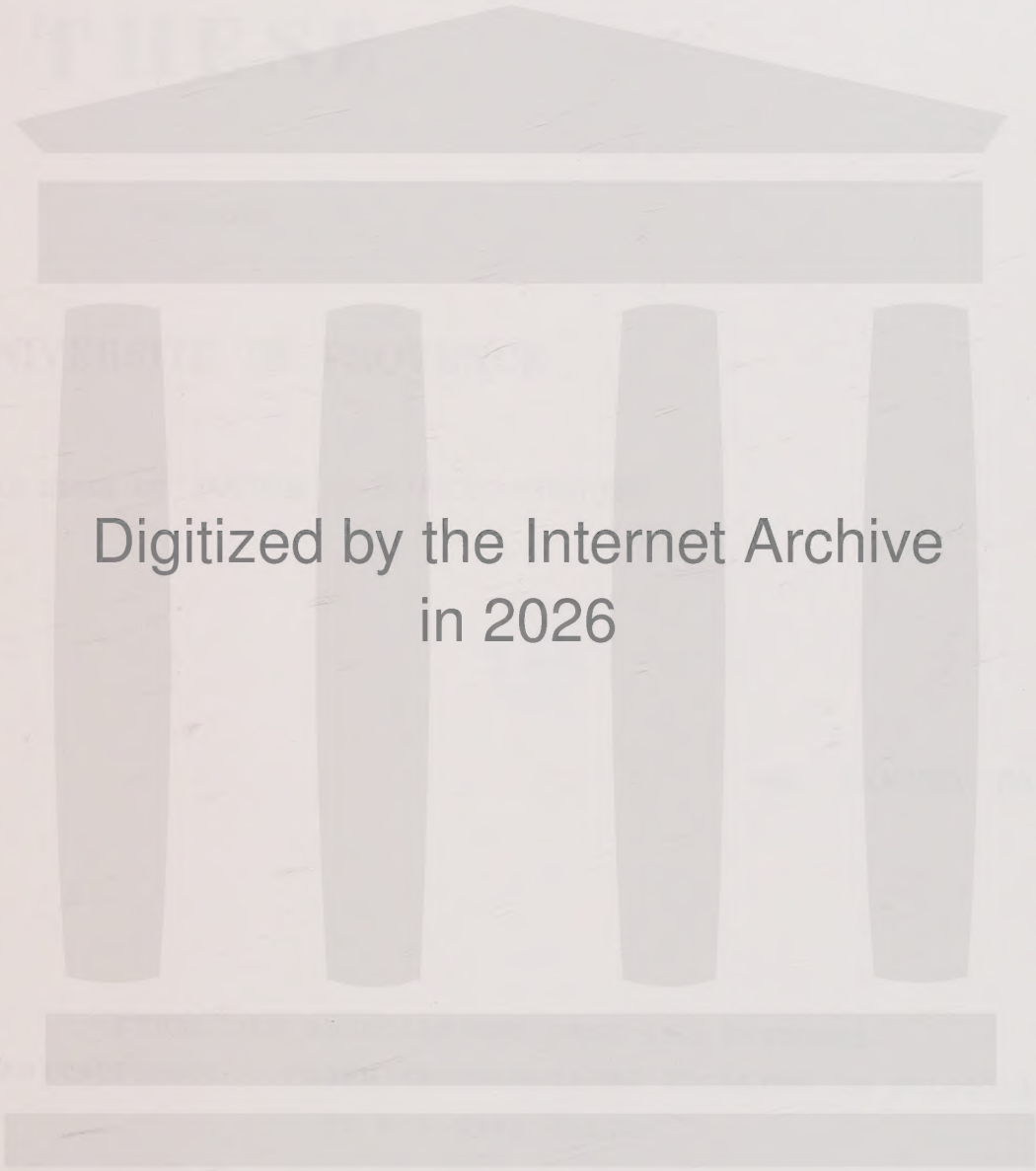
PAR ROGER PANOSSIAN

ETUDE DES ASSOCIATIONS DANS LES SYSTEMES
PARANITROPHENOL - PARANITROPHENOLATES ALCALINS EN SOLUTION
ET A L'ETAT SOLIDE

Soutenue le 9 OCTOBRE 1974
devant la Commission d'Examen :

Président G. CARPENI

Examinateurs
(Mme J. POTIER
(Mme M. BREANT
(M. D. BENLIAN
(M. J. HALADJIAN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547004_0008

Numéro d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O. 10. 192

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

POUR OBTENIR LE GRADE DE *DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES*

PAR ROGER PANOSSIAN

ETUDE DES ASSOCIATIONS DANS LES SYSTEMES
PARANITROPHENOL - PARANITROPHENOLATES ALCALINS EN SOLUTION
ET A L'ETAT SOLIDE

Soutenue le 9 OCTOBRE 1974
devant la Commission d'Examen :

Président G. CARPENI

Examinateurs
(Mme J. POTIER
(Mme M. BREANT
(M. D. BENLIAN
(M. J. HALADJIAN

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

Ce travail entrepris sous la direction de Monsieur le Professeur G. CARPENI au Laboratoire de Chimie Inorganique A, a été poursuivi sous la responsabilité de Monsieur HALADJIAN au Laboratoire de Chimie et Electrochimie des complexes, nouvellement créé à l'Université de Provence.

Je suis heureux de manifester ma reconnaissance à Monsieur le Professeur G. CARPENI qui m'a accueilli dans son Laboratoire et qui m'a proposé le sujet de cette thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur J. HALADJIAN, Chargé de Recherche au C.N.R.S. qui m'a initié à la recherche et m'a apporté une aide constante dans la conduite de mon travail.

Madame J. POTIER, Maître de Recherche au Laboratoire des Acides Minéraux de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc et Madame BREANT, Maître de Recherche au Laboratoire de Chimie Analytique de l'Institut National des Sciences Appliquées de LYON, m'ont fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. J'ai été très sensible à l'intérêt qu'elles ont porté à cette étude ainsi qu'à tous les travaux de l'équipe.
Je leur prie d'agréer l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur D. BENLIAN, Maître de Conférence à l'Université de Provence, dont la collaboration à l'achèvement de ce travail m'a été d'un grand intérêt.

Je tiens à remercier Monsieur J. HURWIC, Professeur Associé à l'Université de Provence, pour les observations qu'il a bien voulu m'apporter à la lecture de ce mémoire.

Je ne saurai oublier Monsieur P. BIANCO, Chargé de Recherche au C.N.R.S., avec qui l'échange des idées au sein de l'équipe a été tout au long de ce travail des plus fructueux, par les suggestions judicieuses qu'il a pu y apporter.

J'exprime ma sympathie à Monsieur M. ASSO pour sa collaboration à la fois amicale et studieuse ainsi qu'à Monsieur G. NGO NGOC qui a contribué à la partie expérimentale de cette étude, de même que Monsieur H. ARNOUX.

Je remercie enfin mes camarades du Laboratoire de Spectrométrie Infrarouge pour leur aide technique et les discussions qui ont facilité ce travail.

UNIVERSITE DE PROVENCE

(AIX-MARSEILLE I)

PERSONNEL ENSEIGNANT

(U.E.R. Scientifiques)

Professeurs titulaires

MM.	BIZOUARD Michel	Physique
	BLANCHARD André	Mathématiques générales
Mme	BLANCHARD Christiane	Mathématiques
MM.	BODIOU Georges	Mathématiques appliquées
	BODOT Aubert	Chimie
	BONNEAU Marcel	Mathématiques
	CADILHAC Michel	Physique
	CARPENI Georges	Chimie
	CASAL Pierre	Mécanique rationnelle et appliquée
Mlle	CLARION Claire	Mécanique des Fluides
MM.	DESNUELLE Pierre	Chimie biologique
	DOUCET Yves	Physique
	FAVRE Alexandre	Mécanique de l'atmosphère et météorologie
	FEHRENBACH Charles	Astronomie
	FOURES Léonce	Mathématiques
	FRAISSE Roland	Mathématiques
Mme	FURNESTIN Marie-Louise	Biologie animale
MM.	GIRARDIE Adrien	Zoologie
	GOUVERNET Claude	Géologie appliquée

MM.	HERVE Jacques	Electronique
	HUGON Maurice	Psycho-physiologie
	JULG André	Chimie théorique
	LAFFITTE Marc	Chimie
	MALE Damien	Physique
	MANDELBROJT Jacques	Physique
	MARCHIS-MOUREN Guy	Chimie biologique
	MERIGOUX Roger	Physique industrielle
	NAUDET Maurice	Chimie des corps gras
	NEGRE Robert	Biologie végétale
	SIMON Claude	Physiologie animale
	SOURIAU Jean-Marie	Méthodes mathématiques de la physique
Mme	TAXY Suzanne	Géologie historique
MM.	VALENSI Jacques	Mécanique expérimentale des fluides
	VISCONTI Antoine	Physique théorique

Professeurs sans chaire

MM.	BOREL Fernand	Techniques mathématiques de la physique
	BOUDET Roger	Mathématiques
Mlle	CATZIGRAS France	Géologie historique
	CHANDEBOIS Rosine	Biologie animale
M.	COMBET Serge	Chimie
Mme	DELACHE Solange	Mathématiques
MM.	FEUGEAS Claude	Chimie
	FOUGEREAU Michel	Biochimie
	GILLET André	Mathématiques
	GUENOCHE Henri	Mathématiques appliquées
	GUERMEUR Robert	Physique

MM.	HALBWACHS Francis	Physique
	HENNEQUIN Jacques	Electronique
	MANUCEAU Jérôme	Mathématiques
	MERDY Henri	Physique
Mlle	PICHENOT Mathilde	Biologie végétale
M.	SARDA Louis	Biochimie
Mme	SIRUGUE Madeleine	Physique
M.	TACHOIRE Henri	Chimie

Maîtres de conférences

MM.	BELAICH Jean-Pierre	Microbiologie
	BENARROCHE Marcel	Physique
	BENLIAN David	Chimie de coordination
	CASALOT André	Chimie
	CRESP Jean	Biologie animale
	DELAAGE Michel	Biochimie
Mlle	DETRAZ Jacqueline	Mathématiques
MM.	FARDOUX Gérard	Mathématiques
	LAVAGNE André	Biologie végétale
	MARTINET Bernard	Mathématiques
	MOULINS Maurice	Biologie végétale
	PUJOL Louis	Chimie
	PUJOL Rémy	Psycho-physiologie
	SOUBLIN Jean-Pierre	Mathématiques
	STREIFF Roland	Chimie

Chargés d'enseignement

M.	DELEUIL Roger	Physique

ETUDE DES ASSOCIATIONS DANS LES SYSTEMES PARANITROPHENOL - PARANITROPHENOLATES ALCALINS EN SOLUTION ET A L'ETAT SOLIDE

RESUME

Le présent travail se situe dans le cadre de l'étude des phénomènes d'association du système paranitrophénol - paranitrophénolates alcalins en solution et à l'état solide.

La première partie, relative à l'étude potentiométrique des solutions à 25° C, en milieu aqueux, hydroacétonique et méthanolique, permet d'interpréter la forme des courbes de neutralisation ph = f(X,c) par l'existence de molécules et d'anions associés dimères et trimères en équilibre avec l'espèce monomère. La détermination des constantes correspondant aux différents équilibres de dissociation et d'association permet de calculer les proportions relatives de chaque forme en solution, en fonction de la concentration et du ph.

La deuxième partie de ces recherches est consacrée à l'étude des équilibres solide - liquide pour les systèmes ternaires suivants :

$\emptyset OH - \emptyset OK - H_2O$

$\emptyset OH - \emptyset ONa - H_2O$

$\emptyset OH - \emptyset ONa - CH_3OH$

.../.

Au cours de ce travail, outre les paranitrophénolates neutres, plusieurs sels acides ont été mis en évidence ;

$\emptyset OH.\emptyset OK.2H_2O$

$\emptyset OH.\emptyset ONa.2H_2O$

$\emptyset OH.\emptyset ONa.CH_3OH$

$3\emptyset OH.2\emptyset ONa.3CH_3OH.$

Le comportement thermique de ces phases solides a été étudié par thermogravimétrie.

L'étude par spectrométrie infrarouge, qui fait l'objet de la troisième partie de ce travail, apporte un complément d'information sur l'ensemble des recherches précédentes :

- en ce qui concerne les solutions, on a pu montrer l'importance de la solvatation de la molécule de paranitrophénol par des molécules polaires telles que le méthanol ; les résultats potentiométriques obtenus dans les différents milieux utilisés, ont, par suite, été interprétés par des compétitions entre réactions de solvatation soluté-solvant et réactions d'association soluté - soluté.

.../...

- l'examen des spectres infrarouges des phases solides et plus précisément des bandes de vibrations relatives aux groupements OH, laisse supposer, en corrélation avec d'autres travaux analogues, que les sels acides du paranitrophénol entreraient dans la catégorie des sels acides à liaison hydrogène forte.

INTRODUCTION

La liaison hydrogène est l'une des formes intervenant le plus souvent dans l'association de substances hydroxylées en solution ou à l'état solide. Située du point de vue énergétique entre la liaison chimique et les intéractions de Van der Waals, elle suscite une attention particulière par le rôle qu'elle joue dans la structure et les propriétés de la matière et l'importance qu'elle occupe dans le domaine biologique.

Les études relatives aux associations par liaison hydrogène, abordées dans un premier temps dans le cas des acides carboxyliques et des alcools, ont été poursuivies avec les phénols.

Les propriétés microbicides que présente cette dernière famille de composés sont l'une des raisons pour lesquelles son étude connait un regain d'intérêt.

On se propose dans le présent travail d'étudier l'établissement d'associations par liaison hydrogène dans le cas particulier d'un phénol substitué, le paranitrophénol, composé susceptible de s'autoassocier en solution et à l'état solide.

L'association, signalée depuis longtemps, pour certains dérivés solides du paranitrophénol (1 à 5), a été confirmée plus récemment en solution (6 à 11) .

Certains auteurs mettent en évidence l'existence de l'ion hydrogénodiparanitrophénolate $\emptyset OH.\emptyset O^-$ dans divers solvants. KOLTHOFF et coll. (6, 12 à 14) déterminent à partir de mesures potentiométriques et de solubilité la constante "d'homoconjugaison" relative à l'équilibre

$$\emptyset OH + \emptyset O^- \rightleftharpoons \emptyset OH.\emptyset O^-$$

dans l'acétonitrile. JUILLARD (7) souligne l'importance de ce type d'intéraction dans les milieux aprotiques.

A côté de l'espèce dimère précédente, d'autres espèces plus associées ont été également signalées, mais l'accord semble loin d'être réalisé en ce qui concerne leur nature et leurs conditions de formation.

Signalons les travaux de KOYAMA et coll. (8,15) qui reprennent, par conductométrie dans le nitrobenzène, l'étude de l'homoconjugaison des trois isomères du mononitrophénol et qui mettent en évidence, outre l'ion dimère précédemment cité, un ion associé trimère.

COETZEE et coll. (16) calculent à partir de mesures potentiométriques dans l'acétonitrile, les constantes relatives à la formation de ces deux espèces associées.

Malgré la diversité des milieux utilisés, les résultats de la littérature ne permettent de tirer aucune précision relative à la composition des solutions paranitrophénoliques préparées à partir de certains solvants polaires. Le but du présent travail est d'apporter une contribution à ce problème pour des milieux susceptibles de présenter des intéractions avec le soluté. Ceci nous a amené à préciser l'influence, sur les équilibres d'association, de différentes propriétés du milieu telles que sa permittivité par rapport au vide, son aptitude solvatante vis-à-vis des différentes formes du soluté et son caractère acido-basique. Les solvants qui ont été retenus ici comprennent les milieux aqueux, hydroacétonique et méthanolique.

Dans le cas présent, l'étude des phénomènes d'association en solution a été abordée en faisant appel à deux techniques différentes : comme ce type de réactions s'accompagne, en général, de modification d'acidité, la potentiométrie semble toute indiquée pour suivre les variations de ph des solutions (17,18).

Par ailleurs, l'apparition de liaisons hydrogène au cours de ces associations entraîne une modification des fréquences de vibration des liaisons OH (9, 10, 19 à 22), ce qui rend possible une approche du phénomène par spectrométrie infrarouge. Afin d'obtenir quelques données complémentaires sur le problème posé par l'existence des phénomènes d'association par liaison hydrogène dans le cas du paranitrophénol et de ses sels, il nous a paru utile d'identifier les phases solides en équilibre avec les solutions par l'établissement de diagramme ternaire de solubilité. L'étude qualitative par thermogravimétrie et spectrométrie infrarouge des composés isolés, en particulier des sels acides résultant d'une association paranitrophénol - paranitrophénolates alcalins, a pour but de chercher à élucider le rôle de l'association par liaison hydrogène dans leurs structures.

NOTATIONS

ϕ : groupement $p\text{-}NO_2C_6H_4$,

c : concentration analytique ($mol.\ l^{-1}$) en groupements $p\text{-}NO_2C_6H_4O$,

C_{nz} : forme moléculaire ou anionique contenant n groupements $p\text{-}NO_2C_6H_4O$ de charge z,

c_{nz} : concentration de la forme C_{nz} ($mol.\ l^{-1}$),

F_{nz} : constante apparente de formation, exprimée en "concentration" correspondant à l'équilibre :

$$nC_{10} \rightleftharpoons C_{nz} + zH^+ \text{ avec } n \geq 1,\ z \geq o,$$

k_{nz}, pk_{nz} : constante de dissociation d'ordre z de l'acide n associé et son cologarithme, on a :

$$k_{nz} = \frac{F_{nz}}{F_{n(z-1)}}$$

oh : concentration des ions OH^- ($mol.\ l^{-1}$),

h, ph : concentration des ions H^+ ($mol.\ l^{-1}$) et son cologarithme,

k_{11}, pk_{11} : constante de dissociation de l'acide monomère et son cologarithme,

n : degré d'association,

x : taux de neutralisation analytique (rapport du nombre de moles OH^- ajoutées à la concentration c),

X : taux de neutralisation effectif $\left(= x + \frac{h - oh}{c}\right)$

z	:	charge de la forme anionique C_{nz} ($z \geq o$),
E	:	tension mesurée en millivolt,
Ec	:	tension de l'électrode au calomel, en millivolt,
Ev	:	tension de l'électrode de verre, en millivolt,
$\sum_j E_j$	:	somme des tensions de jonction liquide entre deux solutions différentes, en millivolt,
I	:	force ionique du milieu : $\frac{1}{2}\sum_j c_j v_j^2$ (c_j et v_j sont la concentration et la valence de l'ion d'espèce j),
T	:	température en Kelvin,
t	:	température en degré Celsius,
S 5/1	:	solvant mixte hydroacétonique, en milieu $K^+(Cl^-)$ 1M défini par le rapport molaire eau/acétone = 5/1.
ρ	:	masse volumique (gr/cm^3).

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PRODUITS

Le paranitrophénol, produit B.L.B, a été purifié par cristallisation fractionnée dans l'eau et le benzène. Sa pureté vérifiée par acidimétrie était de 99,5 %.

L'acide chlorhydrique (B.L.B), la potasse (Riedel de Haën) et la soude (Riedel de Haën) sont des produits pour analyses.

Les sels neutres utilisés étaient le chlorure de potassium (Prolabo R.P pour analyses) purifié par recristallisation et le perchlorate de sodium anhydre obtenu par déshydratation à 150° C du monohydrate Fluka.

L'eau utilisée pour la préparation des solutions et la cristallisation des corps purs était de l'eau déminéralisée par échanges ioniques sur colonne "Démino".

L'acétone était un produit B.L.B pour analyses. Sa déshydratation a été opérée sur le sulfate de calcium anhydre (régénéré par séchage vers 240° C) et sa distillation à l'abri de l'air, nous a permis d'obtenir un produit ne contenant plus que $(0,04 \pm 0,01)$ % d'eau (vérifié par dosage spectrométrique infrarouge).

Le méthanol du commerce était purifié à l'aide d'un traitement préconisé par Conway et coll. (23) (déshydratation par le méthanolate de magnésium) ; on obtenait après distillation un alcool contenant 0,005 à 0,010 % d'eau.

II - POTENTIOMETRIE

Cette étude consistait à établir les réseaux de neutralisation ph=f(X,c) du paranitrophénol par la potasse ou la soude à (25 ± 0,05)°C dans les différents solvants aqueux, hydroacétonique et méthanolique auxquels des quantités convenables de sel neutre étaient ajoutées, de manière à réduire les variations de la force ionique.

Les mesures étaient effectuées à l'aide d'une pile réversible avec jonction, constituée par une électrode de référence au calomel du type "saturé" et d'une électrode "Philips" G.A. 110/02.

La pile utilisée en milieu aqueux et hydroacétonique (24, 25) a été modifiée pour le milieu méthanolique suivant le schéma ci-dessous :

ectrode e verre	Solution méthanolique étudiée $Na^+(ClO_4^-)$ 2M	Solution méthanolique $Na^+(ClO_4)$ 2M	Gel aqueux d'agar-agar $NaClO_4$ 1M	NaCl saturé dans l'eau	Electrode de référence au calomel

Pont de jonction (25)

La tension de ces piles peut s'exprimer par l'expression générale :

$$E = Ev \pm \sum_j E_j - E_c$$

Etalonnage

La méthode d'étalonnage, décrite par CARPENI et coll. (26), était basée pour tous les milieux sur le même principe : on établissait une relation entre les tensions de l'électrode de verre (exprimées en valeurs algébriques par rapport à la tension de l'électrode de référence) et les valeurs ph = -logh au moyen de solutions d'acide perchlorique de concentration connue.

La relation linéaire d'étalonnage $E = (-59,1\ ph + A)mV$ a pu être établie dans chaque milieu considéré confirmant ainsi en milieu méthanolique (27, 28) le fonctionnement réversible de l'électrode de verre comme électrode indicatrice d'ion H^+.

Certaines précautions supplémentaires ont été prises pour les mesures en milieu méthanolique : l'influence des traces d'eau a été précisée (28), et l'étalonnage de l'électrode de verre vérifié avant et après chaque dilution afin de prévenir toute erreur systématique.

Les mesures de concentration en eau des solutions étudiées ont été réalisées par la méthode coulométrique de BIZOT (29), grâce à un appareillage Tacussel comportant un chronoampérostat et un titrimètre du type Titripol associés à un enregistreur potentiométrique Philips.

Dilution

Les réseaux ph=f(X,c) ont été établis non pas par titrage direct, mais par dilution. Cette technique consiste à préparer des solutions de taux de neutralisation donné par dissolution dans le solvant utilisé, de quantités convenables de paranitrophénol, de paranitrophénolate et de sel neutre et à étudier les variations de ph au cours de leurs dilution à force ionique sensiblement constante.

Le diluant est ajouté d'une façon discontinue avec une seringue.

Le volume de la solution est ramené à son volume initial par pompage d'une quantité égale de solution au moyen d'une seconde seringue identique à la précédente.

La tension de la pile est mesurée automatiquement à la fin de chaque cycle.

Appareillage

Les mesures de ph des solutions étaient effectuées sur un pHmètre "Philips" ou "Beckman" couplés à un enregistreur qui nous permettait de suivre, après chaque addition de solvant, l'évolution du ph en fonction du temps jusqu'à l'équilibre. L'équilibre des solutions paranitrophénoliques était atteint, quel que fût le milieu dans lequel on travaillait, en moins d'une demi-heure.

Toutes les manipulations étaient automatisées à l'aide d'un programmateur électromécanique construit et mis au point au laboratoire (30).

La température de l'ensemble "seringues + vase de mesure + référence au calomel" est maintenue constante à $(25 \pm 0,1)^{\circ}C$ dans une enceinte thermostatée, à l'abri de la lumière pour éviter tout effet photochimique éventuel. De plus un faible courant continu d'azote U passait dans les solutions étudiées contenues dans le vase de mesure afin d'éviter toute carbonatation.

III - SPECTROMETRIE INFRAROUGE

Les spectres des composés paranitrophénoliques liquides et solides ont été effectués sur des appareils "PERKIN-ELMER" 125 et 225.

Les solutions étaient analysées dans des cuves en fluorure de calcium d'épaisseur 8,98 mm.

Les phases solides ont été examinées soit dans du KBr sous forme de pastille, soit en suspension dans le nujol et écrasées entre deux lames de bromure de potassium.

Les spectres ont été effectués à température ambiante. ($\sim$ 25º C).

I V - ETABLISSEMENT DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE TERNAIRES PAR LA METHODE DES RESTES.

Cette méthode, due à SCHREINEMAKERS (31), permet d'établir les diagrammes d'équilibre à $(25 \pm 0,05)^{\circ}C$ donnant la composition de la solution saturée et la nature des sels avec lesquels elle est en équilibre.

Les analyses étaient effectuées potentiométriquement par acidimétrie.

Les résultats transcrits sur un diagramme donnent la composition de la solution en eau (ou méthanol), en paranitrophénol et paranitrophénolate alcalin.

V - THERMOGRAVIMETRIE

La méthode consistait à suivre d'une manière continue la variation de la masse des échantillons étudiés en fonction de la température sous atmosphère contrôlée :

- air sec obtenu par passage dans une colonne de silicagel,
- air saturé d'eau ou de méthanol à la température ambiante.

On a utilisé une thermobalance "ADAMEL" à enregistrement graphique à laquelle était associée un enregistreur de température "MECI" permettant d'en suivre l'évolution au cours de chaque essai.

Les vitesses de chauffage utilisées étaient de 10 $K.h^{-1}$, 20 $K.h^{-1}$ et 50 $K.h^{-1}$.

ETUDE POTENTIOMETRIQUE DE L'ASSOCIATION EN SOLUTION

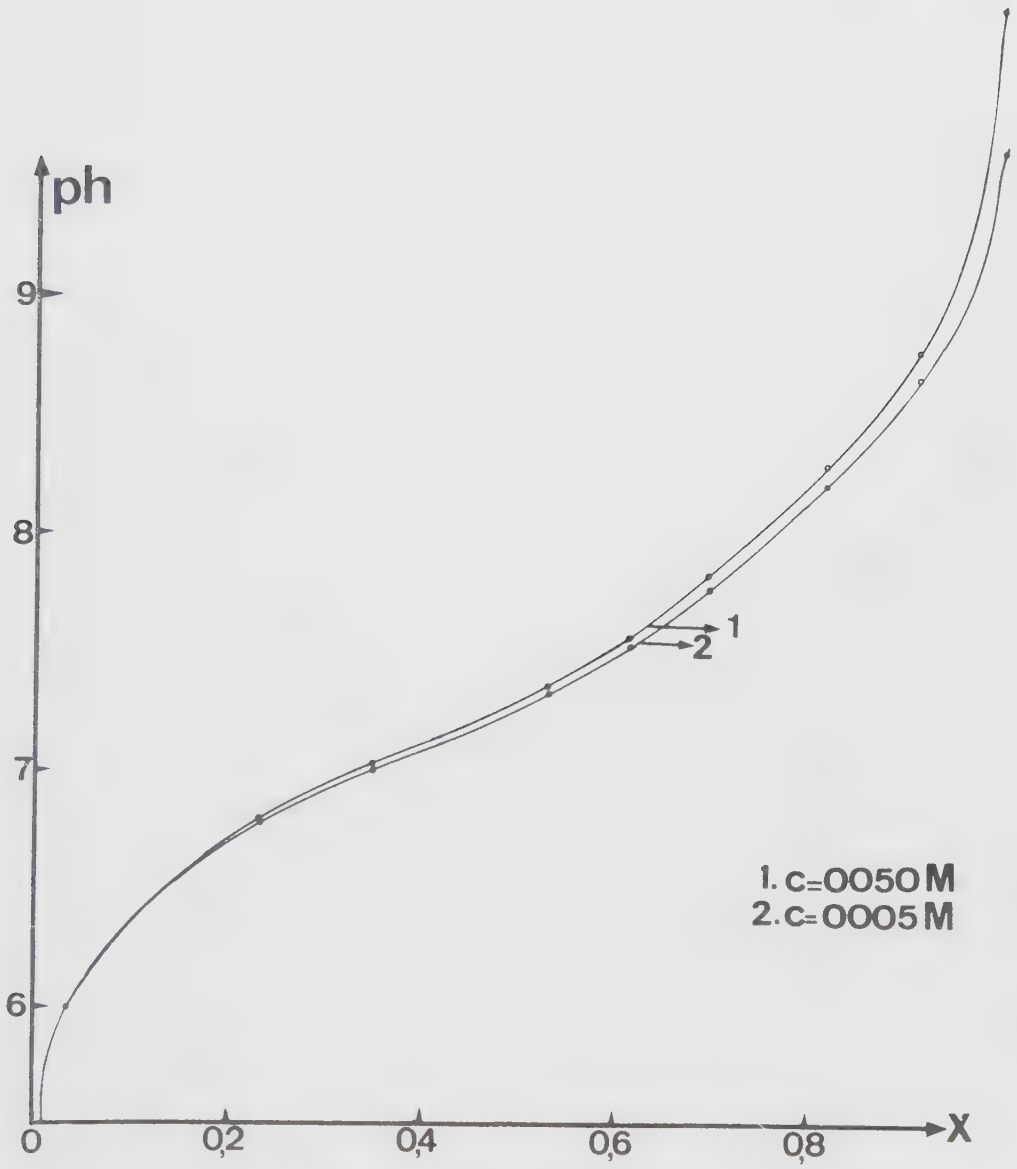
I - RESULTATS DANS LES DIFFERENTS MILIEUX

Les quatre réseaux ph=f(X,c) correspondants aux milieux aqueux, hydroacétonique et méthanolique sont représentés sur les figures 1,2,3,4. Toutes les courbes ne sont pas complètes par suite de précipitations de paranitrophénol ou de perchlorate de sodium. L'examen de ces réseaux appelle un certain nombre de remarques.

Tout d'abord en milieu aqueux, une très nette diminution de solubilité du paranitrophénol apparaît lorsque la concentration en sel neutre augmente. En milieu $K^+(Cl^-)$ 4M , par suite des faibles concentrations en paranitrophénol, l'écart entre la courbe de titrage ph=f(X) de la solution la plus concentrée (C = 0,050 M) et celle de la solution la plus diluée (C = 0,0050 M) correspondant à la neutralisation du monomère $\emptyset$ OH est très faible. La diminution de la concentration en sel de fond $K^+(Cl^-)$ 1M permet d'étendre les mesures potentiométriques à des solutions plus concentrées.

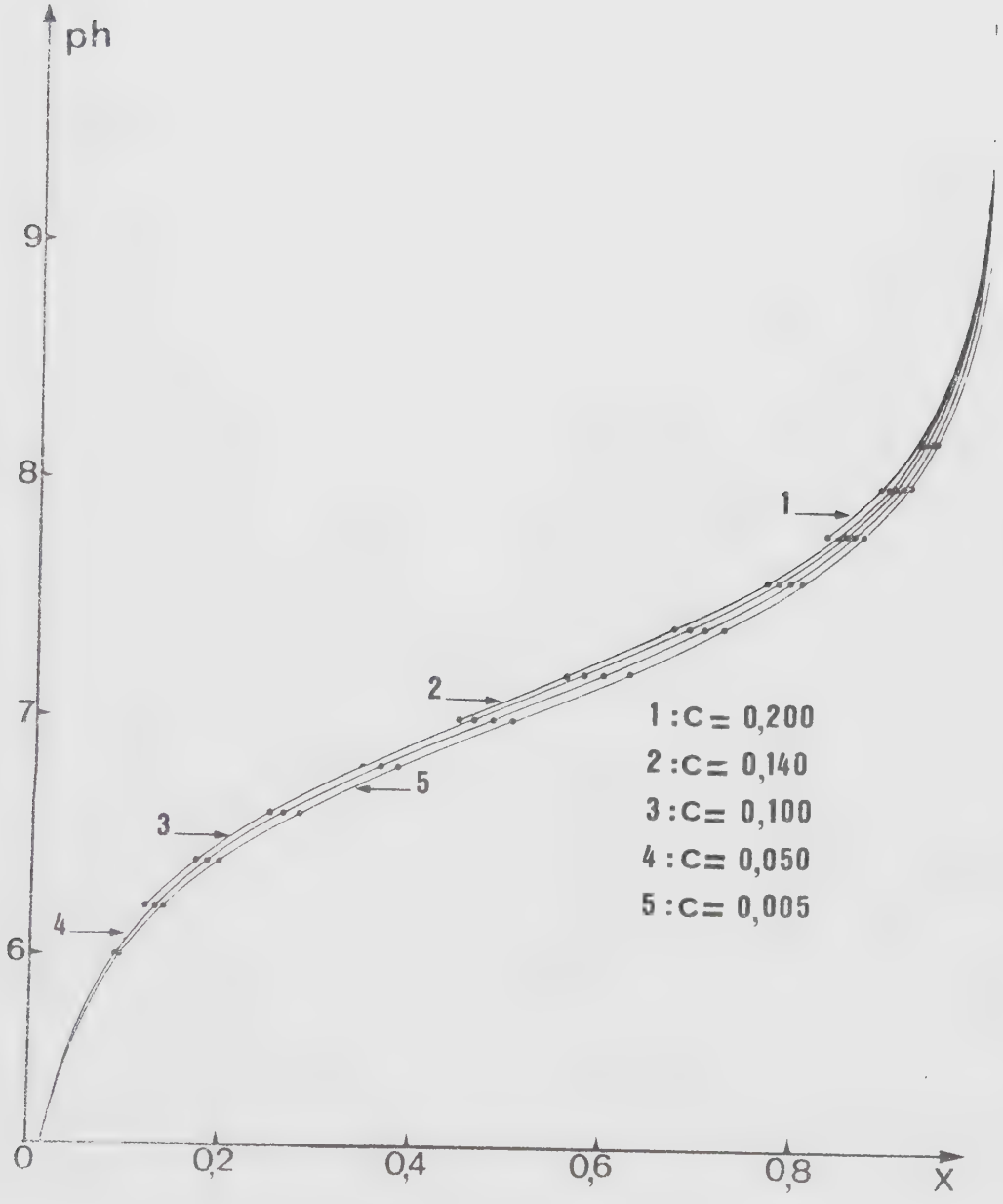
Le réseau ph=f(X,c) comporte dans ce cas des courbes de titrage bien distinctes (figure 2). L'effet est encore plus prononcé en ce qui concerne le milieu hydroacétonique S 5/1, où la concentration maximale peut atteindre la valeur 0,500 M (32) comme le montre la figure 3. Le réseau ph=f(X,c) représenté sur la figure 4, obtenu en milieu méthanolique, est du même type que ceux obtenus dans des travaux similaires effectués récemment (25). Les différentes courbes isoconcentrées de ce réseau présentent un point isohydrique (33 à 36) au taux de neutralisation X = 0,38.

FIGURE 1



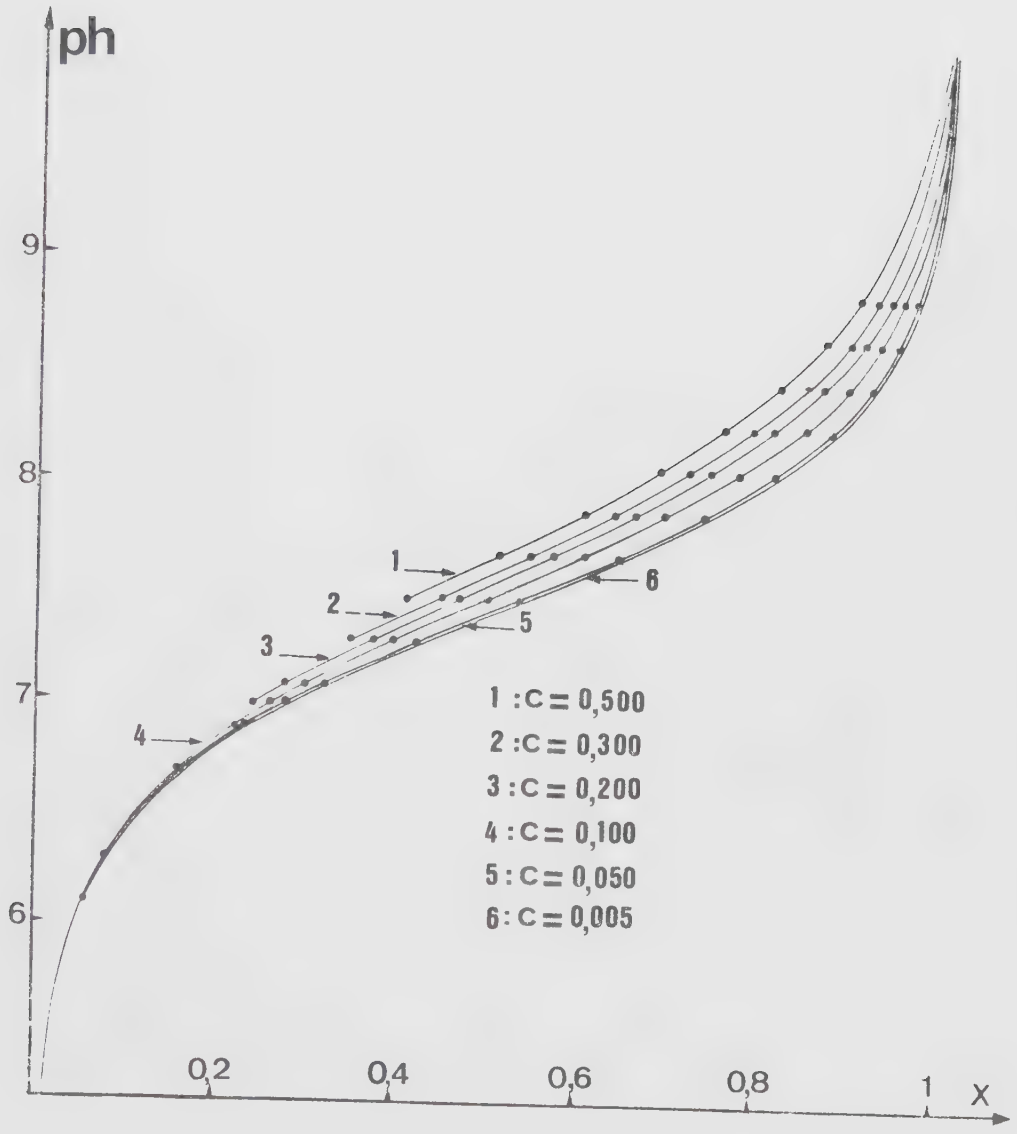
Réseau de courbes de neutralisation ph = f(X, c) du paranitrophénol par KOH en milieu aqueux $K^+(Cl^-)$ 4M.

FIGURE 2



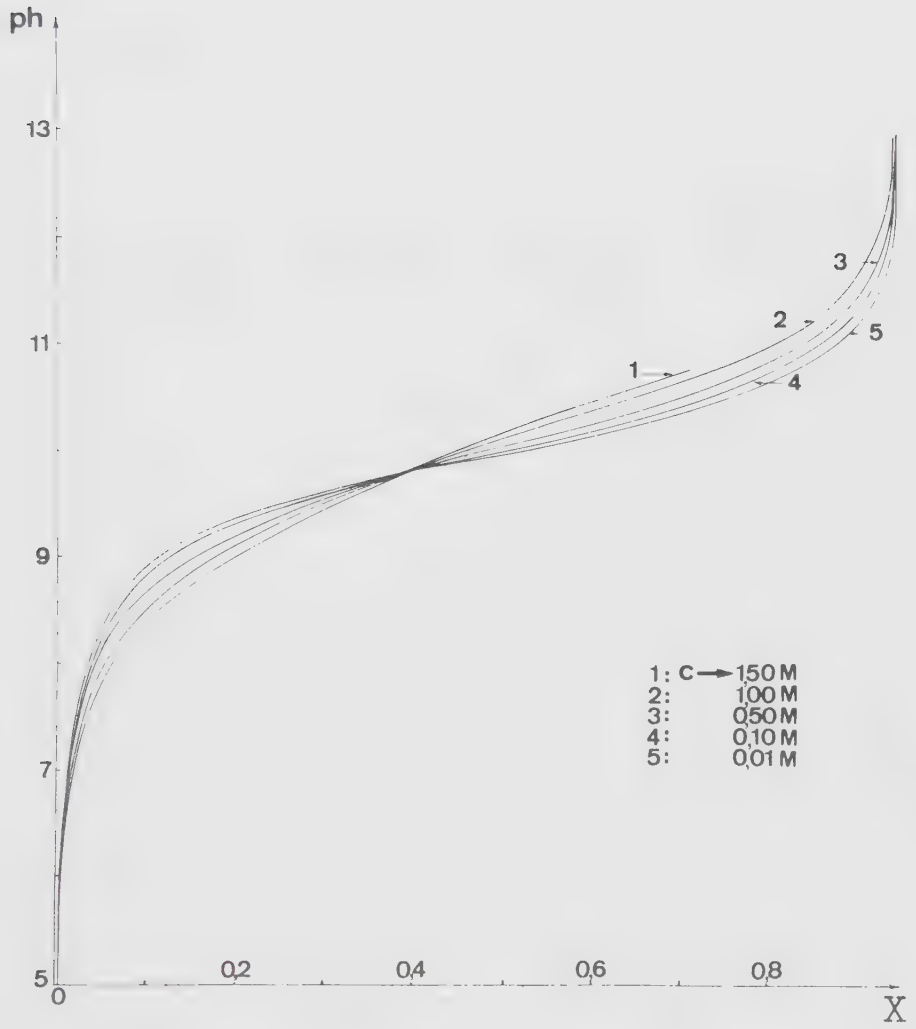
Réseau de courbes de neutralisation ph = f(X, c) du paranitrophénol par KOH en milieux aqueux $K^+(Cl^-)$ 1M.

FIGURE 3



Réseau de courbes de neutralisation ph = f(X,c) du paranitrophénol par KOH en milieu hydroacétonique $K^+(Cl^-)$ 1M (rapport molaire 5/1).

FIGURE 4



Réseau de courbes de neutralisation ph = f(X, c) du paranitrophénol par le méthanolate de sodium 2M en milieu méthanolique $Na^{+}(ClO^{-}_{4})$ 2M.

II - ANALYSE DES RESULTATS

Les réseaux ph=f(X,c) des figures 2, 3,4 montrent l'existence de phénomènes d'association ioniques et moléculaires dans les trois milieux envisagés.

En plus de l'équilibre de dissociation de l'acide :

$$C_{10} \overset{k_{11}}{\rightleftharpoons} C_{11} + H^+$$

doivent coexister des équilibres d'association. L'analyse des résultats consistera à essayer de déterminer, à partir des données expérimentales, les différentes espèces présentes en solution et les constantes des équilibres de formation correspondants.

1 - Nature des espèces associées

Plusieurs méthodes mises au point par différents auteurs, permettent cette recherche, parmi celles-ci, la méthode de CARPENI (33 à 36) basée sur l'existence d'un point Isohydrique, celle de la surface potentiométrique de LEFEBVRE (37), d'intégration de BYE (38) ou de SILLEN (39), celle des réductions successives de SCHWING (40) et enfin celle proposée par MARTENS (41) que nous avons retenue et qui a déjà montré son efficacité dans des travaux antérieurs (25, 42, 43).

Sans entrer dans les détails, rappelons brièvement son principe. Pour un système contenant plusieurs espèces en équilibre sous différentes formes on peut écrire, compte tenu de nos notations et conventions, les équations générales suivantes :

$$c = \sum_n \sum_z nc_{nz} = \sum_n \sum_z nF_{nz} c_{10}^n h^{-z} \qquad (1)$$

$$cX = \sum_n \sum_z zc_{nz} = \sum_n \sum_z zF_{nz} c_{10}^n h^{-z} \qquad (2)$$

Dans le procédé de calcul utilisé par MARTENS, on suppose la prédominance d'une espèce associée de degré n en équilibre avec le monomère.

Les équilibres précédents deviennent dans ce cas :

$$c = A_1 c_{10} + A_n c_{no} \qquad (3)$$

$$cX = B_1 c_{10} + B_n c_{no} \qquad (4)$$

en posant $A_n = n(1 + \sum_z F_{nz} h^{-z})$

$$B_n = \sum_z z F_{nz} h^{-z}$$

on constate que $X_1 = B_1/A_1 = f_1(h)$ représente la courbe de neutralisation de l'espèce monomère pure et $X_n = B_n/A_n$ celle de l'espèce associée de degré d'association n supposée pure. On peut résoudre le système linéaire (3) (4) en c_{10} et c_{no}, ce qui conduit à la relation :

$$(X - X_n) = Q_n Y_n$$

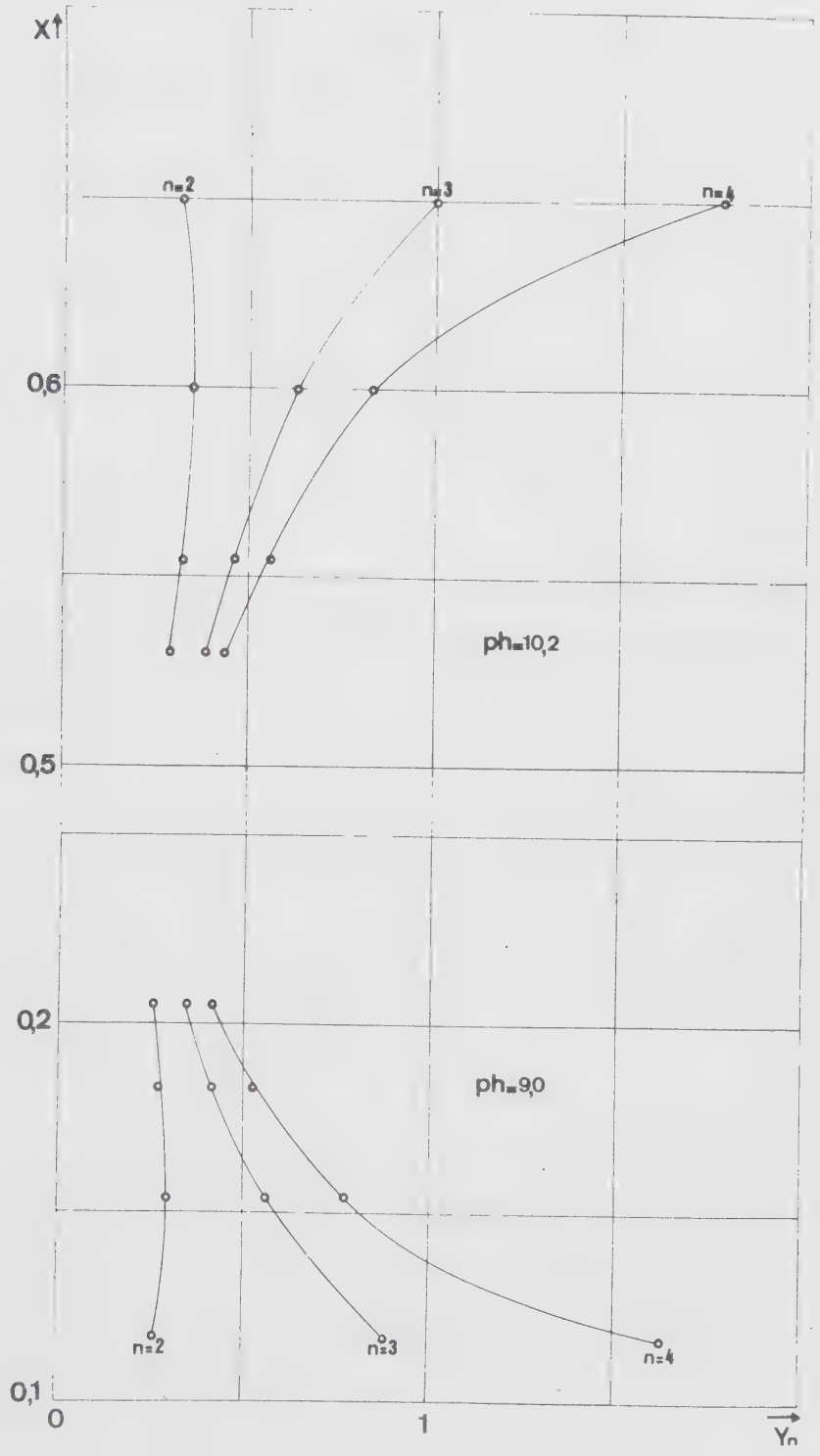
en posant $Q_n = \dfrac{A_1(X_n - X_1)}{(A_n F_{no})^{1/n}}$ et $Y_n = \dfrac{(X - X_1)^{1/n}}{c^{\frac{n-1}{n}}}$

Si l'hypothèse de départ est exacte, la représentation graphique de X en fonction de Y pour différents ph doit conduire à des droites $X = f(Y_n)_h$ de pente Q_n et d'ordonnée à l'origine X_n. Si ce critère est négatif, c'est-à-dire qu'aucune valeur possible de n ne permette l'obtention graphique $X = f(Y_n)_h$ sous forme de droite, c'est que le système comporte plus de deux espèces. On obtient alors une courbe pour chaque valeur de n, avec inversion de concavité lorsqu'on passe d'une valeur $n = i$ à $n = i + 1$.

La figure (5) représente les courbes $X = f(Y_n)_h$ pour les ph = 9 et 10,2 du réseau $ph = f(X,c)$ en milieu méthanolique. L'inversion de concavité observée lorsqu'on passe de la valeur $n = 2$ à $n = 3$, laisse supposer, au premier abord, que la solution mathématique du problème serait fournie par une valeur de n comprise entre 2 et 3, ce qui conduit à envisager l'hypothèse de la formation d'espèces dimères et trimères. Des résultats analogues ont été obtenus avec les autres milieux.

Signalons par ailleurs que les degrés d'association suggérés par ces calculs, sont en bon accord avec ceux qu'on trouve dans la littérature non seulement pour le système paranitrophénolique mais aussi pour les autres phénols et même les acides carboxyliques où ne sont pratiquement pas envisagées des valeurs de n supérieures à 3 (44 à 47).

FIGURE 5



Diagrammes $X = f(Yn)_h$ en milieu méthanolique à ph = 9,0 et 10,2.

2 - Détermination des constantes de formation

Les différentes constantes de formation de l'ion monomère C_{11} à partir de la molécule C_{10}, c'est-à-dire les constantes de dissociation de celle-ci dans les différents milieux, $k_{11} = c_{11} h c_{10}^{-1}$, sont déterminées aisément à partir des courbes de neutralisation correspondant aux solutions les plus diluées. ($c \leq 0,005M$ pour le milieu aqueux, $c \leq 0,01M$ pour le milieu méthanolique).

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau I.

Notons un accroissement des pk_{11} observés en milieux méthanolique et hydroacétonique par rapport à ceux obtenus en milieu aqueux.

Cette variation de la dissociation dans chacun de ces milieux, compréhensible du fait de la différence de leurs constantes diélectriques (48), est liée à la variation de la solvatation de la molécule de paranitrophénol d'une part, de la solvatation des ions paranitrophénolates produits d'autre part (7).

En ce qui concerne les espèces associées, si on se place dans l'hypothèse suggérée par l'analyse des diagrammes $X=f(Y_n)_h$ précédemment établis, à savoir un équilibre entre espèces monomère, dimère et trimère, les équations précédentes (1) et (2) de conservation des masses et des charges peuvent s'écrirent :

$$(5) \qquad c = c_{10}(1 + k_{11} h^{-1}) + 2c_{10}^2 (F_{20} + F_{21} h^{-1}) + 3c_{10}^2 (F_{30} + F_{31} h^{-1})$$

$$(6) \qquad cX = c_{10} k_{11} h^{-1} + c_{10}^2 F_{21} h^{-1} + c_{10}^3 F_{31} h^{-1}$$

La détermination simultanée des quatre constantes F_{20}, F_{21}, F_{30} et F_{31} est un problème assez complexe. Nous avons donc opéré par approximation, en nous ramenant au calcul simultané de deux constantes. On se place pour cela dans un domaine de ph et de concentration où la présence de certaines formes associées C_{nz} et $C_{n'z'}$, sont susceptibles d'être prépondérantes par rapport à d'autres, d'où une simplification possible des équations (5) et (6). Un calcul des constantes F_{nz} et $F_{n'z'}$ est alors aisé à partir de plusieurs données expérimentales (h et X), en prenant c_{10} comme paramètre.

Si on se place par exemple dans la zone des ph élevés, où les formes moléculaires sont pratiquement absentes on pourra négliger dans le calcul les termes en F_{20} et F_{30}. Le système d'équations (5) et (6) permet d'exprimer F_{21} et F_{31} paramétriquement en fonction de c_{10}, soit :

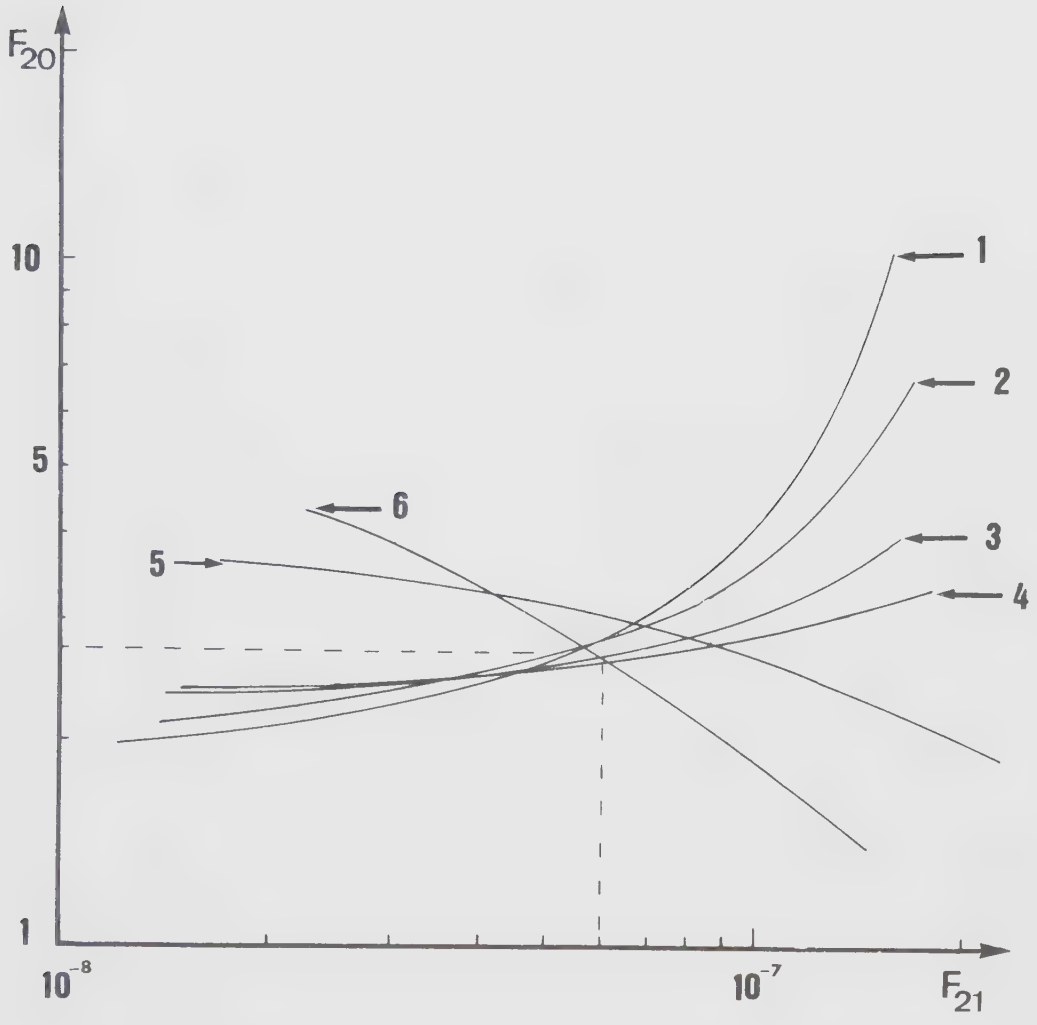
$$F_{21} = \frac{c(3X - 1) - c_{10}(2k_{11}h^{-1} - 1)}{c_{10}^{2}h^{-1}}$$

$$F_{31} = \frac{c(1 - 2X) - c_{10}(1 - k_{11}h^{-1})}{c_{10}^{3}h^{-1}}$$

Les graphes $F_{21} = f(F_{31})$ tracés dans le cas du système méthanolique conduisent à une assez bonne convergence, confirmant d'une part l'existence des deux espèces C_{21} et C_{31}, et fournissant d'autre part les valeurs approchées de F_{21} et F_{31}.

En revenant alors aux équations (5) et (6) et compte tenu des valeurs approchées de F_{21} et F_{31}, un processus analogue permet la détermination des autres constantes inconnues F_{20} et F_{30} pour un domaine de ph le plus faible du réseau, si toutefois les deux espèces C_{20} et C_{30} existent réellement en solution. Cette opération n'ayant abouti, dans le cas du milieu méthanolique, à aucun résultat graphique, nous avons été amenés à négliger les formes associées moléculaires. Signalons, en ce qui concerne les milieux aqueux, que seules les résolutions graphiques $F_{no} = f(F_{n1})$, dont un exemple est représenté sur la figure (6), ont abouti à un résultat positif, ce qui nous a incité à considérer les espèces associées sous formes moléculaires et ioniques en équilibre avec le monomère.

FIGURE 6



Détermination simultanée des deux constantes F_{20} et F_{21} dans l'hypothèse dimère en milieu $K^+(Cl^-)$ 1M, solvant eau pure.
Graphique représenté en échelles logarithmiques.

1)	c = 0,100	X = 0,200	ph = 6,48
2)	c = 0,100	X = 0,300	ph = 6,71
3)	c = 0,100	X = 0,400	ph = 6,90
4)	c = 0,100	X = 0,460	ph = 7,00
5)	c = 0,140	X = 0,830	ph = 7,80
6)	c = 0,200	X = 0,667	ph = 7,40

II - 3 - Calcul en retour

La validité des hypothèses précédentes est vérifiée par un calcul en "retour" (24, 49, 50) ; les valeurs approchées des constantes sont portées dans l'équation (5), ce qui permet de déterminer c_{10} pour chaque point expérimental (c, ph, X). Le taux $X_{cal.}$ est ensuite calculé d'après la relation (6). Ces valeurs sont rassemblées dans les tableaux II, III, IV, V. Après comparaison des valeurs $X_{cal.}$ et $X_{exp.}$ on procède éventuellement à un optimalisation des différentes constantes, F_{20}, F_{21}, F_{30}, F_{31}, etc... de manière à rendre les écarts $\Delta X = | X_{cal.} - X_{exp.} |$ aussi faibles que possible. Les solutions conduisant à des écarts ΔX compatibles avec la limite de l'erreur expérimentale estimée à 0,01, ont finalement été retenues et consignées dans le tableau I.

Notons que les calculs effectués à partir de plusieurs hypothèses initiales montrent que dans certains cas la solution n'est pas univoque.

Ceci est d'autant plus vrai que les différentes courbes ph=f(X,c) sont peu écartées les unes des autres. Ainsi dans le milieu aqueux, $K^+(Cl^-)$ 1M , deux modes d'association dimère et trimère peuvent rendre compte du réseau expérimental (tableau II et III). Par contre dans le milieu hydroacétonique les courbes sont suffisamment espacées (par suite de solubilités plus élevées en paranitrophénol) pour rejeter l'existence de l'anion C_{31} dans ces solutions. Les calculs effectués en ce qui concerne le milieu méthanolique conduisent à un mode d'association ne faisant intervenir que des formes associées ioniques ($C_{21} + C_{31}$), ce qui sera par ailleurs confirmé à partir des observations faites par spectrométrie infrarouge (cf. VI).

Les constantes finalement retenues sont groupées dans le tableau I et les valeurs $X_{cal.}$, calculées à partir de ces dernières, sont rassemblées dans les tableaux II, III, IV, V.

Tous ces calculs ont été effectués à l'aide d'un calculateur électronique Dassault E.M.D 8-48 couplé à un APS 480 et à un télescripteur.

TABLEAU 1

Constantes	Milieu aqueux pur			Milieu eau-acétone $S_{5/1}$	Milieu méthanol
	$K^+(Cl^-)$ 4M	$K^+(Cl^-)$ 1M		$K^+(Cl^-)$ 1M	$Na^+(ClO_4^-)$ 2M
		Hypothèse dimère ($C_{20}+C_{21}$)	Hypothèse trimère ($C_{30}+C_{31}$)	Hypothèse dimère + trimère ($C_{20}+C_{21}+C_{30}$)	Hypothèse dimère + trimère ($C_{21}+C_{31}$)
pk_{11}••	7,25 ± 0,02	7,00 ± 0,02	7,00 ± 0,02	7,45 ± 0,05	9,94 ± 0,02
F_{20}•••		3 ± 0,5		2,1 ± 0,5	
pk_{21}••		7,2 ± 0,2		7,0 ± 0,1	9,9 ± 0,1
F_{30}•••			30 ± 5	14 ± 2	
pk_{31}••			6,9 ± 0,1		9,5 ± 0,1

TABLEAU II

Milieu aqueux pur $K^+(Cl^-)$ 1M . hypothèse dimère.

c	ph	X_{exp}	X_{cal}	$\Delta X.10^3$
0,200	7,80	0,830	0,826	4
	8,00	0,885	0,883	2
	8,20	0,925	0,923	2
	8,40	0,954	0,950	4
0,140	7,20	0,559	0,557	2
	7,40	0,668	0,668	0
	7,60	0,766	0,762	4
	7,80	0,841	0,837	4
	8,00	0,895	0,891	4
	8,20	0,932	0,928	4
	8,40	0,958	0,954	4
0,100	6,20	0,120	0,114	6
	6,40	0,173	0,170	3
	6,80	0,348	0,343	5
	7,00	0,460	0,455	5
	7,20	0,575	0,571	4
	7,40	0,682	0,680	2
	7,60	0,780	0,773	7
	7,80	0,847	0,884	3
	8,00	0,901	0,896	4
	8,20	0,935	0,932	3
	8,40	0,960	0,956	4
0,050	5,50	0,020	0,027	1
	5,80	0,060	0,053	7
	6,20	0,125	0,124	1
	6,40	0,190	0,183	7
	6,80	0,365	0,363	2
	7,00	0,480	0,476	4
	7,20	0,595	0,592	3
	7,40	0,703	0,698	5
	7,60	0,795	0,787	7
	8,00	0,905	0,903	2
	8,20	0,939	0,937	2
	8,40	0,961	0,959	2

TABLEAU III

Milieu aqueux pur $K^+(Cl^-)$ 1M . hypothèse trimère

c	ph	X_{exp}	X_{cal}	$\Delta X.10^3$
0,200	7,80	0,830	0,828	2
	8,00	0,885	0,891	6
	8,20	0,925	0,931	6
	8,40	0,954	0,958	4
0,140	7,20	0,559	0,550	9
	7,40	0,668	0,663	5
	7,60	0,766	0,765	1
	7,80	0,841	0,844	3
	8,00	0,895	0,899	4
	8,20	0,932	0,936	4
	8,40	0,958	0,960	2
0,100	6,20	0,120	0,114	6
	6,40	0,173	0,169	4
	6,80	0,348	0,340	8
	7,00	0,460	0,452	8
	7,20	0,575	0,571	4
	7,40	0,682	0,685	3
	7,60	0,780	0,780	0
	7,80	0,847	0,853	6
	8,00	0,901	0,904	3
	8,20	0,935	0,938	3
	8,40	0,960	0,961	1
0,050	5,50	0,020	0,028	8
	5,80	0,060	0,054	6
	6,20	0,125	0,127	2
	6,40	0,190	0,187	3
	6,80	0,365	0,369	4
	7,00	0,480	0,483	3
	7,20	0,595	0,600	5
	7,40	0,703	0,706	3
	7,60	0,795	0,794	1
	8,00	0,905	0,908	3
	8,20	0,939	0,940	1
	8,40	0,961	0,961	0

TABLEAU IV

Milieu eau-acétone $S_{5/1}$, $K^+(Cl^-)$ 1M

c	ph	X_{exp}	X_{cal}	$\Delta X.10^3$
0,5	7,5	0,400	0,404	4
	7,7	0,498	0,502	4
	8	0,640	0,637	3
	8,3	0,750	0,748	2
	8,5	0,812	0,809	3
	8,7	0,863	0,859	4
0,3	7,3	0,335	0,335	0
	7,5	0,430	0,434	4
	7,7	0,535	0,534	1
	8	0,675	0,671	4
	8,3	0,785	0,782	3
	8,5	0,840	0,840	0
	8,7	0,885	0,886	1
0,2	7	0,225	0,222	3
	7,3	0,355	0,355	0
	7,5	0,455	0,456	1
	7,7	0,555	0,557	2
	8	0,696	0,695	1
	8,3	0,800	0,804	4
	8,5	0,860	0,860	0
	8,7	0,900	0,903	3
0,1	6,8	0,172	0,169	3
	7	0,245	0,241	4
	7,3	0,375	0,380	5
	7,5	0,482	0,484	2
	7,7	0,585	0,588	3
	8	0,725	0,728	3
	8,3	0,832	0,834	2
	8,5	0,883	0,885	2
	8,7	0,920	0,923	3
0,01	6,9	0,220	0,219	1
	7,1	0,305	0,307	2
	7,3	0,407	0,411	4
	7,5	0,520	0,523	3
	7,7	0,630	0,633	3
	8	0,770	0,773	3
	8,3	0,868	0,871	3
	8,5	0,912	0,914	2
	8,7	0,943	0,944	1

TABLEAU V

Milieu méthanolique, $Na^{+}(ClO_4^{-})$ 2M

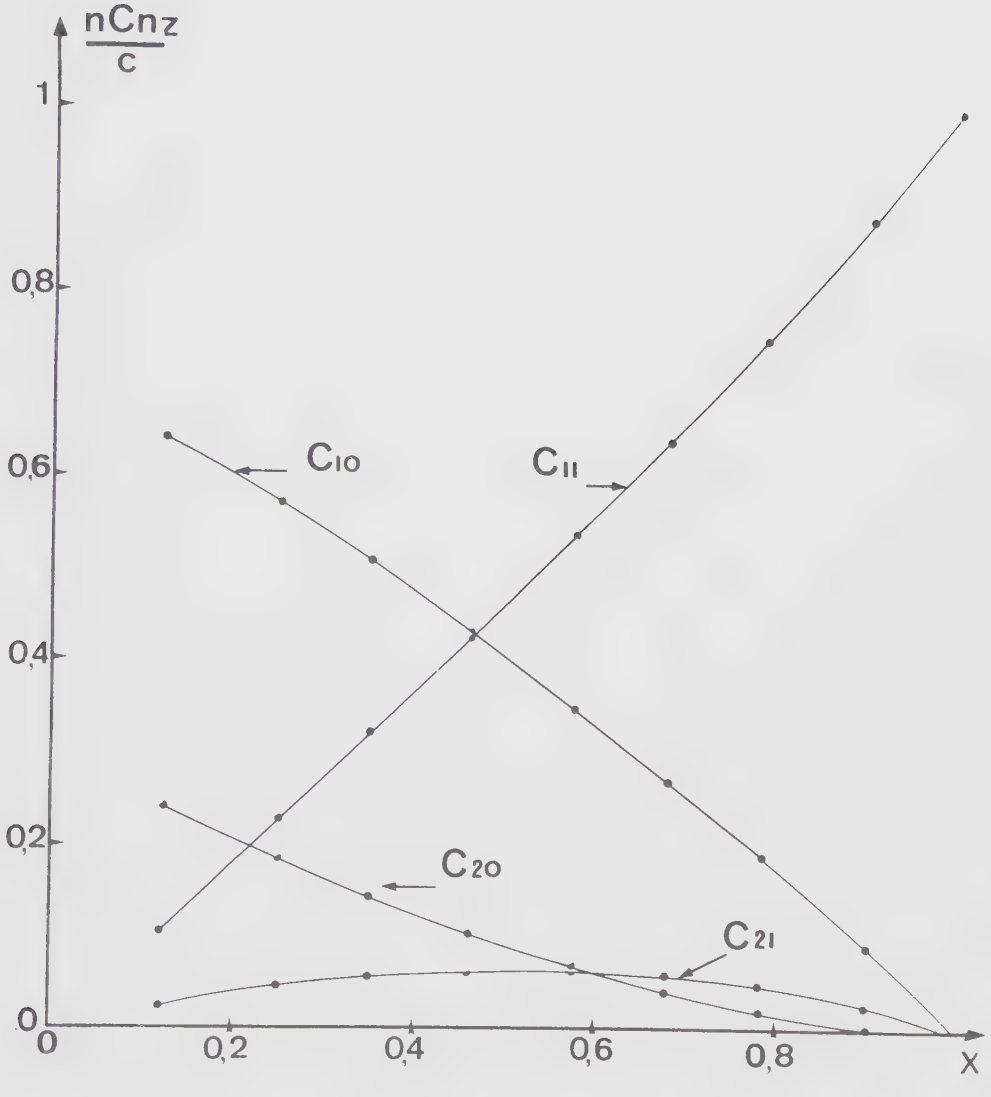
c	ph	X_{exp}	X_{cal}	$\Delta X.10^3$
1,500	8,36	0,100	0,107	7
	8,96	0,200	0,207	7
	9,42	0,300	0,305	5
	9,72	0,380	0,383	3
	10,09	0,500	0,498	2
	10,64	0,700	0,700	0
	10,76	0,750	0,745	5
1,000	8,48	0,100	0,097	3
	9,08	0,200	0,208	8
	9,46	0,300	0,305	5
	9,72	0,380	0,385	5
	10,06	0,500	0,507	7
	10;56	0,700	0,705	5
	10,69	0,750	0,754	4
	11,24	0,900	0,907	7
0,500	8,69	0,100	0,092	8
	9,18	0,200	0,198	2
	9,48	0,300	0,294	6
	9,72	0,380	0,386	6
	9,98	0,500	0,498	2
	10,43	0,700	0,699	1
	10,56	0,750	0,751	1
	11,O8	0,900	0,902	2
	11,80	0,975	0,979	4
0,100	8,90	0,100	0,092	8
	9,29	0,200	0,192	8
	9,56	0,300	0,301	1
	9,72	0,380	0,379	1
	9,94	0,500	0,497	3
	10,33	0,700	0,699	1
	10,46	0,750	0,756	6
	10,98	0,900	0,908	8
	11,62	0,975	0,976	1
0,010	8,94	0,100	0,092	8
	9,36	0,200	0,208	8
	9,58	0,300	0,294	6
	9,72	0,380	0,375	5
	9,93	0,500	0,492	8
	10,30	0,700	0,694	6
	10,40	0,750	0,742	8
	10,88	0,900	0,896	4
	11,52	0,975	0,974	1

III - CALCUL DE LA COMPOSITION DES SOLUTIONS

Les constantes d'équilibre étant déterminées, il est possible, en partant de l'équation (5), de calculer dans chaque milieu, les concentrations relatives en complexes C_{no} et C_{nz} à une concentration et un taux de neutralisation donnés.

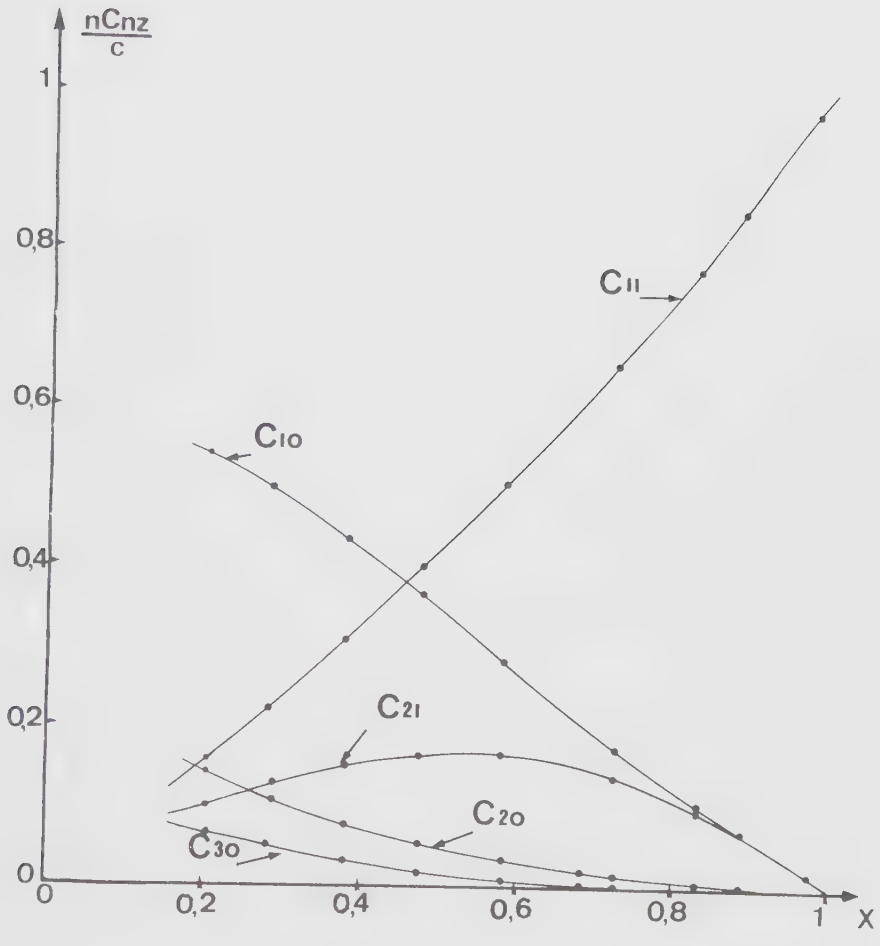
Les figures (7, 8, 9) représentent les variations des proportions des différentes espèces en fonction du taux de neutralisation X à des concentrations données, pour les trois milieux étudiés.

FIGURE 7



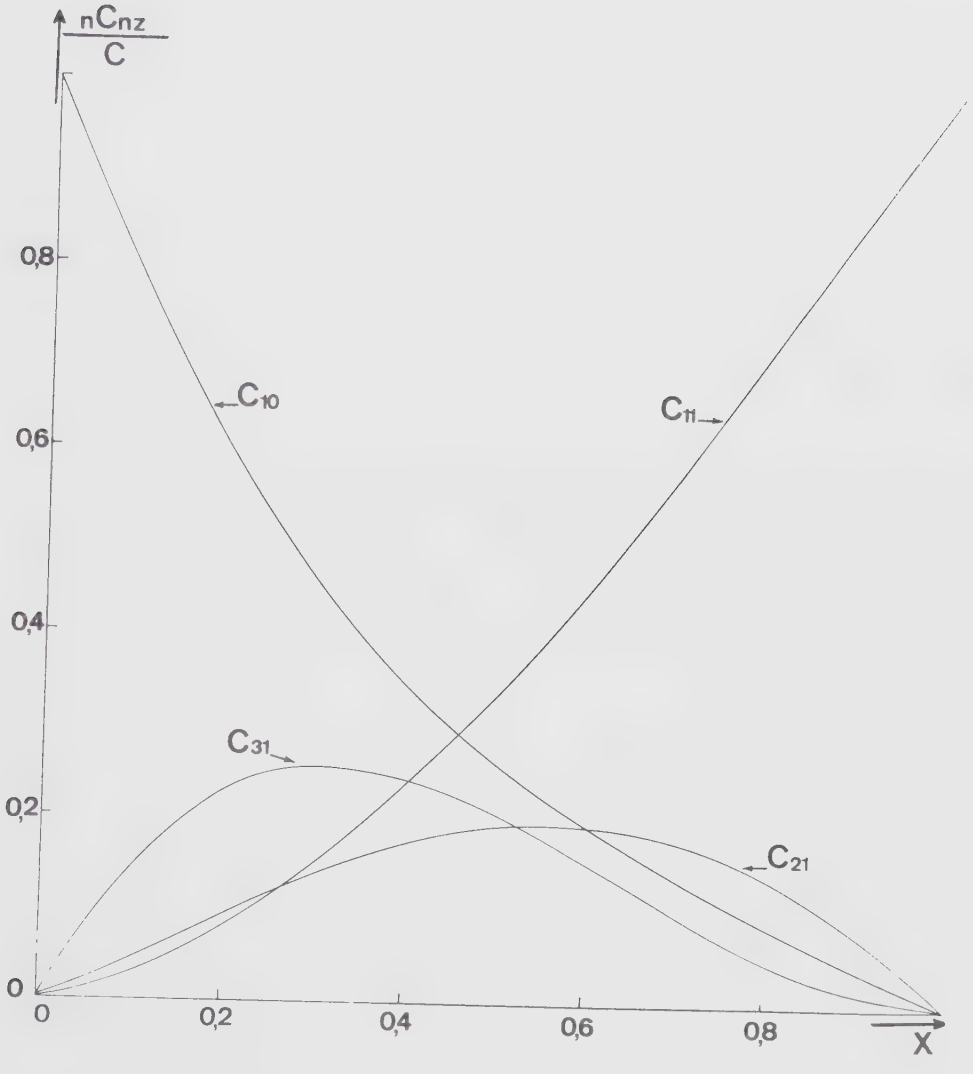
Variation des concentrations relatives des différentes formes en fonction de X, au cours de la neutralisation du paranitrophénol 0,1 M par KOH en milieu aqueux $K^+(Cl^-)$ 1M.

FIGURE 8



Variation des concentrations relatives des différentes formes en fonction de X, au cours de la neutralisation du paranitrophénol 0,1 M par KOH en milieu hydroacétonique $K^+(Cl^-)$ 1M (rapport molaire 5/1).

FIGURE 9



Variation des concentrations relatives des différentes formes en fonction de X, au cours de la neutralisation du paranitrophénol (c = 1M) par le méthanolate de sodium, en milieu $Na^{+}(ClO^{-}_{4})$ 2M.

PREPARATIONS, SOLUBILITES ET COMPORTEMENTS THERMIQUES DES PARANITROPHENOLATES ALCALINS OBTENUS PAR VOIE AQUEUSE ET METHANOLIQUE

L'étude des solutions saturées et des solides cristallisés pour les systèmes paranitrophénol - paranitrophénolate de potassium - eau, paranitrophénol - paranitrophénolate de sodium-eau et paranitrophénol - paranitrophénolate de sodium - méthanol, a été effectuée par la méthode des restes à la température de 25º C (51, 52). Les résultats des analyses figurent dans les tableaux (VI, VII, VIII). Ils nous ont permis de tracer les diagrammes d'équilibre ternaires liquide - solide des trois systèmes envisagés (figures 10, 12, 14).

I - DIAGRAMMES D'EQUILIBRE DES SYSTEMES TERNAIRES

1) Diagramme : $p\text{-}NO_2C_6H_4OH$ - $p\text{-}NO_2C_6H_4OK$ - H_2O

La figure 10 représente le diagramme établi à (25 ± 0,05)°C à partir des résultats consignés dans le tableau (VI). Quatre domaines de solubilité apparaissent, caractérisés par la nature du corps de dépôt, en équilibre avec la phase aqueuse.

Ces corps de dépôt sont :

- le paranitrophénol cristallisé,
- une phase liquide organique, de composition variable (les points figuratifs des deux phases liquides en équilibre sont réunis par des droites conjuguées),
- le paranitrophénolate acide de potassium cristallisé, de formule $p\text{-}NO_2C_6H_4OH.p\text{-}NO_2C_6H_4OK.2H_2O$,
- le paranitrophénolate neutre de potassium cristallisé, de formule $p\text{-}NO_2C_6H_4OK.H_2O$.

Il est intéressant de constater que les points indiquant la composition de la phase liquide organique se placent sur la droite qui joint les points correspondant respectivement au paranitrophénol et au sel potassique acide (figure 10, BB' sur la droite AC). On pourrait attribuer l'existence de cette phase liquide organique au fait que, pour un certain domaine de composition ($0,12 \leqq x \leqq 0,16$) le binaire paranitrophénol-paranitrophénolate acide de potassium est liquide à 25° C. C'est la raison pour laquelle, au lieu d'avoir un seul point invariant : solution aqueuse en équilibre avec les deux solides paranitrophénol et sel acide, il y en a deux. Les trois phases en équilibre sont : la solution aqueuse, le liquide organique et le paranitrophénol pour le premier point invariant ; la solution aqueuse, le liquide organique et le sel acide pour le deuxième point invariant. Notons que le liquide organique est toujours plus dense ($\rho = 1,30$ g/cm3) que la solution aqueuse (cf. tableau VI).

Tous les solides, le paranitrophénol et ses sels potassiques, sont à solubilité congruente.

Les données du tableau (VI) permettent de représenter également (figure 11) la variation de la solubilité dans l'eau du paranitrophénol en fonction de son taux de neutralisation par la potasse, dans l'échelle des molarités : il y a une nette augmentation de la solubilité du paranitrophénol par addition de potasse.

FIGURE 10

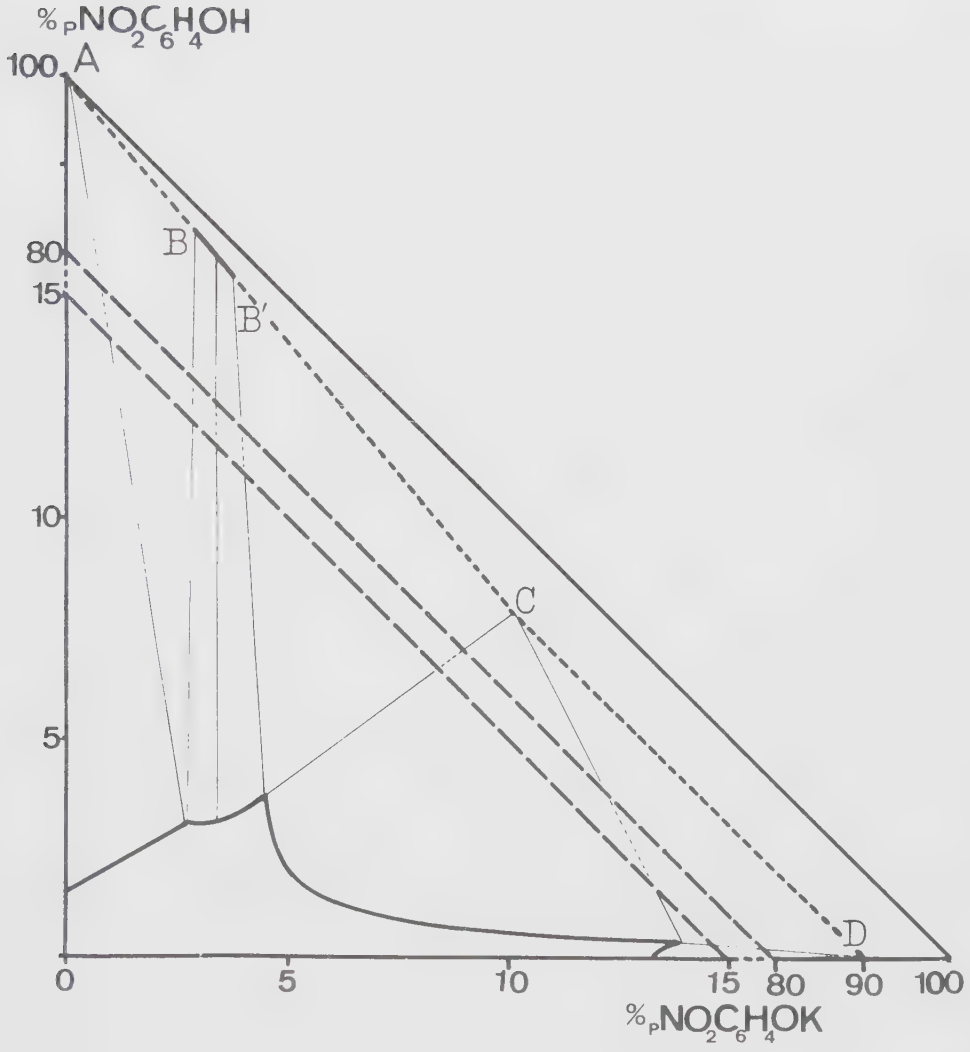


Diagramme d'équilibre du système ternaire.
p-$NO_2C_6H_4OH$ - p-$NO_2C_6H_4OK$ - H_2O à 25º C.

Etant donné la faible solubilité des corps solides, les échelles ont été dilatées (5 fois) pour la représentation de la phase liquide aqueuse.

A = p-$NO_2C_6H_4OH$,

BB' = 2º phase liquide (A + C),

C = p-$NO_2C_6H_4OH$.p-$NO_2C_6H_4OK$.$2H_2O$,

D = p-$NO_2C_6H_4OK$.H_2O.

FIGURE 11

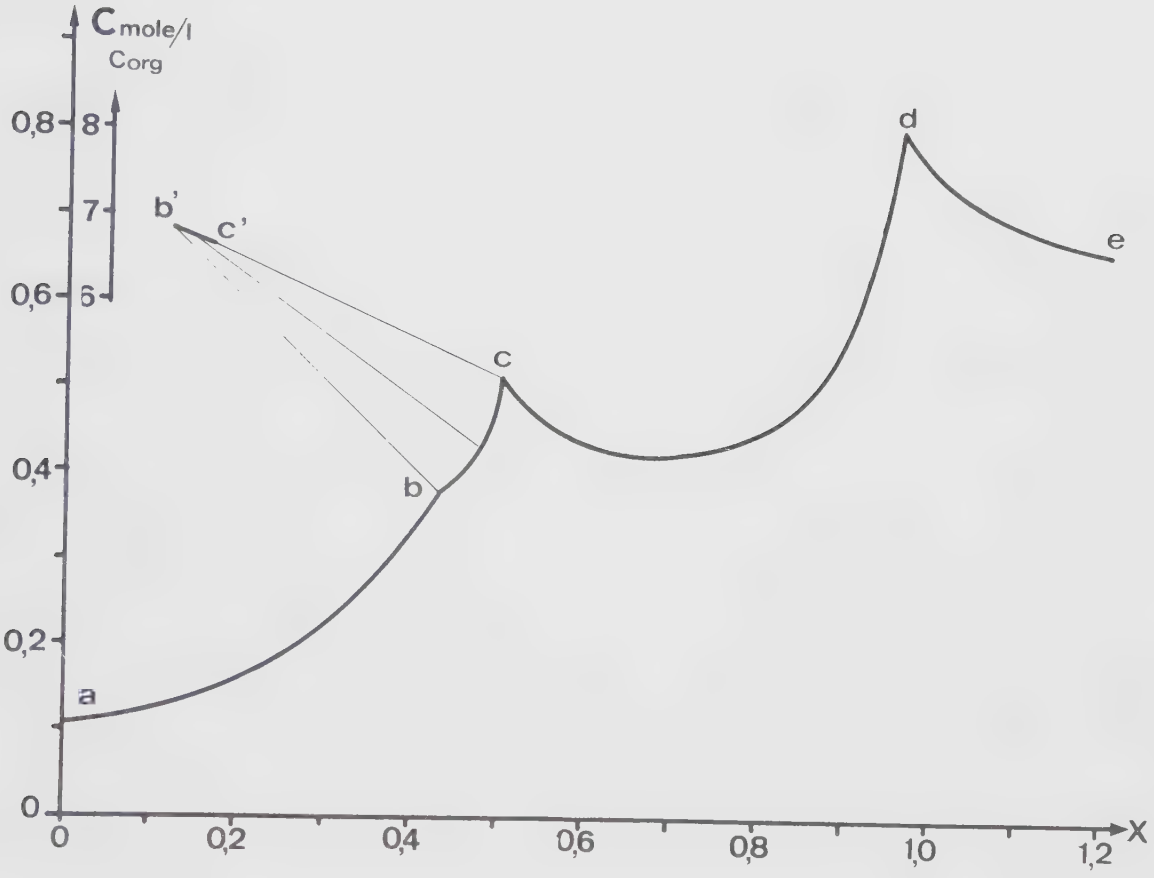


Diagramme de solubilité du paranitrophénol en fonction de son taux de neutralisation par KOH à 25° C.

Corps de dépôt :

- ab : $p\text{-}NO_2C_6H_4OH$,
- bc : 2° phase liquide, organique, de concentration Corg, représentée par la courbe b'c',
- cd : $p\text{-}NO_2C_6H_4OH.p\text{-}NO_2C_6H_4OK.2H_2O$,
- de : $p\text{-}NO_2C_6H_4OK.H_2O$.

TABLEAU VI

Résultats des analyses des solutions aqueuses et des corps de dépôt (solide ou 2º phase liquide), par la méthode des restes, dans le système ternaire : ØOH - ØOK - H_2O en représentant par Ø le radical p-$NO_2C_6H_4$.

Phase liquide				Phase solide ou phase liquide organique
	Composition (g/100 g de solution)			
ρ (g/cm^3)	ØOH	ØOK	x	
1,000	1,53	0	0	ØOH
1,000	1,64	0,36	0,15	"
1,004	2,04	1,05	0,29	"
-	2,35	1,64	0,35	"
1,020	2,98	2,91	0,43	ØOH + phase liq. org. { ØOH = 83,8 % ; ØOK = 14,3 % ; ρ = 1,30 }
1,022	3,08	3,52	0,47	Phase liq. org. { ØOH = 80,0 % ; ØOK = 16,9 % ; ρ = 1,30 }
1,026	3,37	4,47	0,50	ØOH.ØOK.2H_2O + phase liq. org. { ØOH = 77,9 % ; ØOK = 18,9 % ; ρ = 1,30 }
1,026	3,10	4,50	0,53	ØOH.ØOK.2H_2O
1,025	2,04	4,87	0,65	"
1,025	1,77	5,22	0,70	"
1,025	1,26	6,06	0,79	"
1,030	0,82	8,38	0,89	"
-	0,68	10,14	0,92	"
-	0,61	11,72	0,94	"
1,056	0,44	13,60	0,96	"
1,057	0,35	13,90	0,97	ØOH.ØOK.2H_2O + ØOK.H_2O
1,055	0,26	13,40	0,98	ØOK.H_2O
1,055	0,00	13,30	1,00	"

2) Diagramme : $p\text{-}NO_2C_6H_4OH$ - $p\text{-}NO_2C_6H_4ONa$ - H_2O

La figure (12) représente le diagramme établi à $(25 \pm 0,05)^\circ C$ à partir des résultats consignés dans le tableau (VII).

Les trois phases solides isolées sont :

- le paranitrophénol (point A),
- l'hydrogénodiparanitrophénolate de sodium (point B),
- le paranitrophénolate de sodium (point C).

Les sels obtenus sont de même composition en milieu sodique et potassique. Notons toutefois l'absence de démixtion dans le cas du système sodique ainsi que des solubilités plus faibles des sels sodiques par rapport à celles des sels potassiques. (figure 13).

FIGURE 12

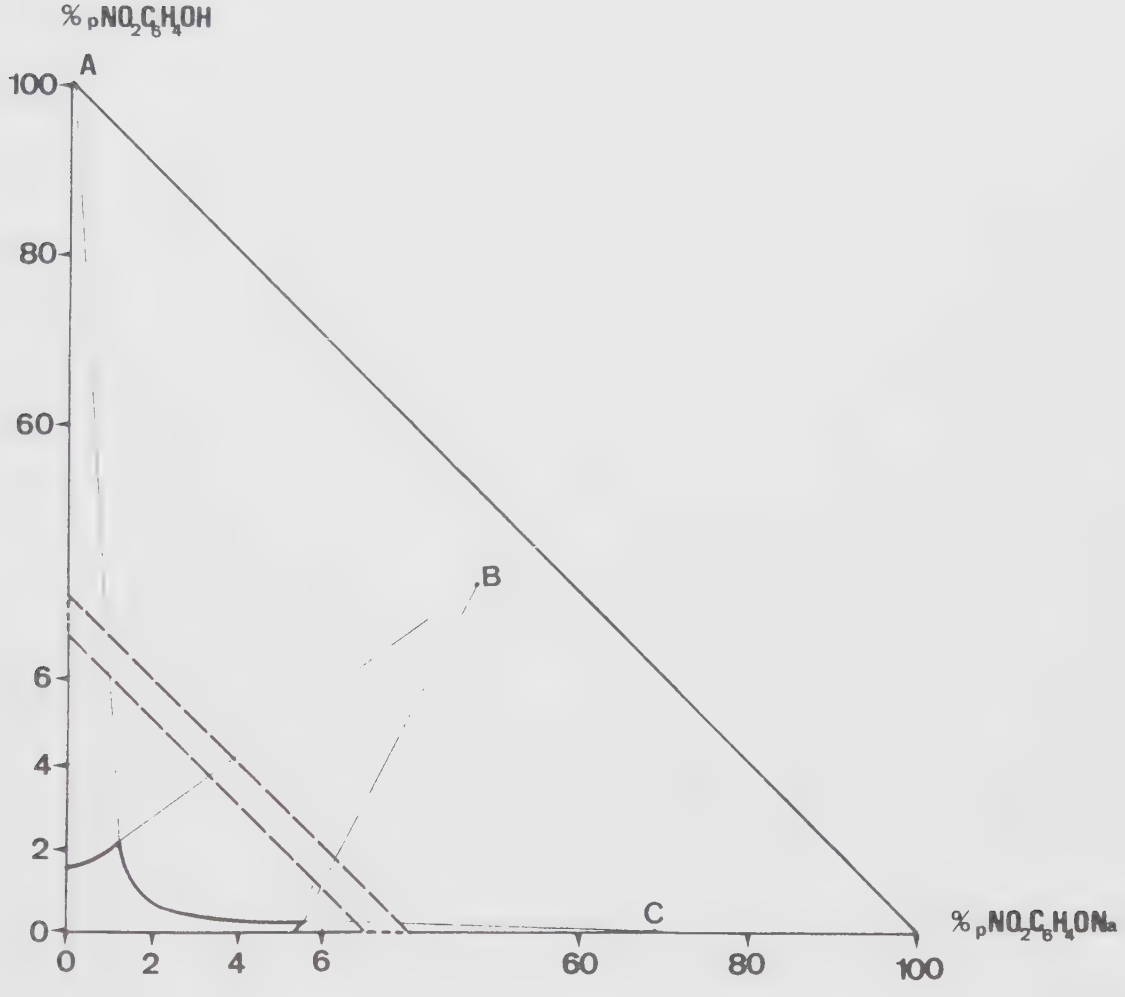


Diagramme d'équilibre du système ternaire.
p-$NO_2C_6H_4OH$ - p-$NO_2C_6H_4ONa$ - H_2O à 25º C.

Etant donné la faible solubilité des corps solides, les échelles ont été dilatées (5fois) pour la représentation de la phase liquide.

A - p-$NO_2C_6H_4OH$.

B - p-$NO_2C_6H_4ONa$.p-$NO_2C_6H_4OH$.$2H_2O$.

C - p-$NO_2C_6H_4ONa$.$4H_2O$.

FIGURE 13

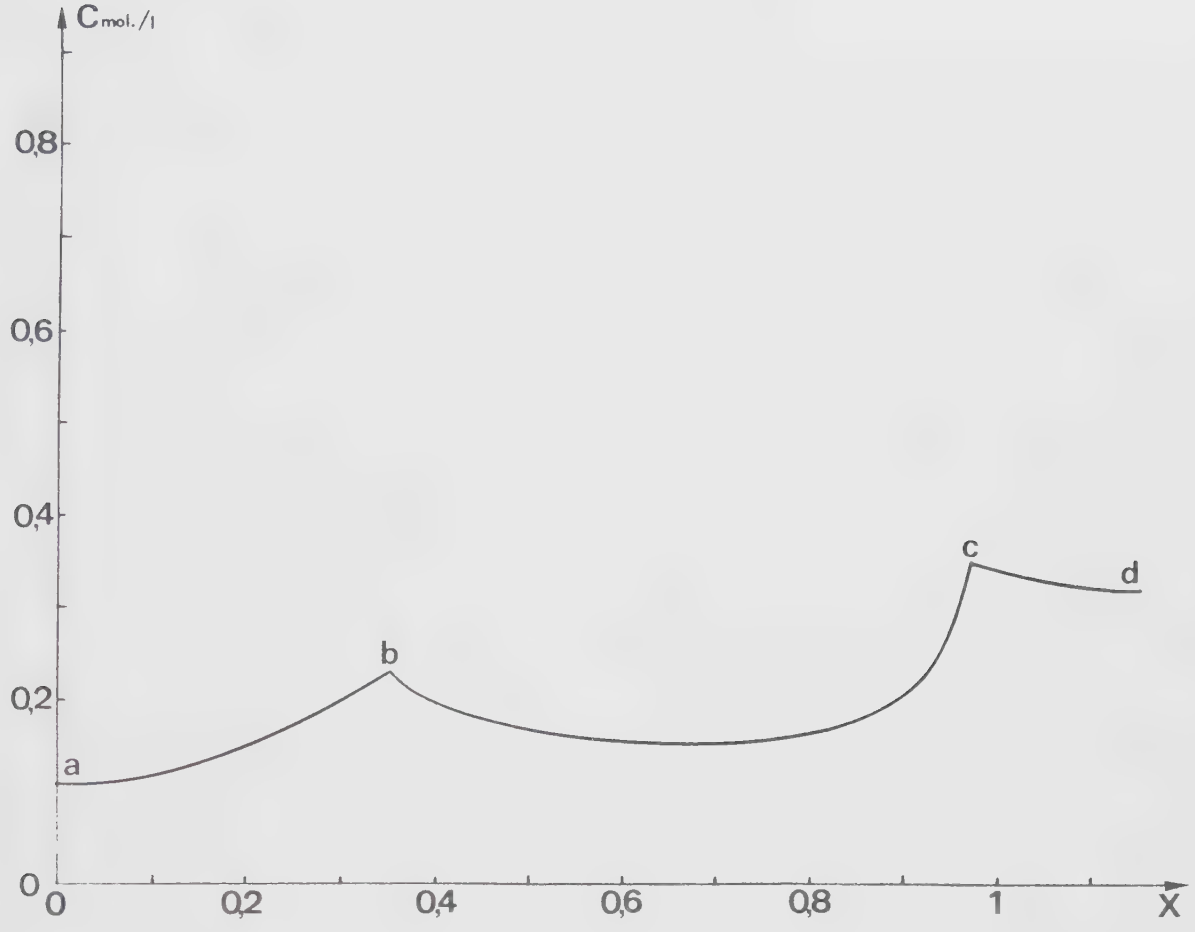


Diagramme de solubilité du paranitrophénol en fonction de son taux de neutralisation par NaOH à 25° C.

Corps de dépôt :

- ab : $p\text{-}NO_2C_6H_4OH$,
- bc : $p\text{-}NO_2C_6H_4OH.p\text{-}NO_2C_6H_4ONa.2H_2O$,
- cd : $p\text{-}NO_2C_6H_4ONa.4H_2O$.

TABLEAU VII

Système $\phi OH - \phi ONa - H_2O$ à 25° C, avec $\phi = p\text{-}NO_2C_6H_4$

x représente le taux de neutralisation de ϕOH, soit le rapport molaire de la soude ajoutée au paranitrophénol.

Phase liquide				Phases solides
$\rho(g/cm^3)$	Composition (g/100 g de solution) ϕOH	Composition (g/100 g de solution) ϕONa	x	
1,000	1,53	0	0	ϕOH
1,005	1,54	0,34	0,16	"
1,007	1,72	0,60	0,23	"
1,010	2,04	1,24	0,34	$\phi OH + \phi OH.\phi ONa.2H_2O$
1,012	1,97	1,28	0,36	$\phi OH.\phi ONa.2H_2O$
1,010	1,27	1,46	0,50	"
1,008	0,93	1,56	0,59	"
1,009	0,55	1,88	0,75	"
1,012	0,34	2,78	0,87	"
1,014	0,26	3,08	0,91	"
1,025	0,16	5,48	0,97	$\phi ONa.4H_2O + \phi OH.\phi ONa.2H_2O$
1,027	0,09	5,40	0,98	$\phi ONa.4H_2O$
1,025	0	5,35	1	"

3) Diagramme : $p\text{-}NO_2C_6H_4OH - p\text{-}NO_2C_6H_4ONa - CH_3OH$

Le diagramme d'équilibre en milieu méthanolique, établi à partir des résultats d'analyses consignés dans le tableau (VIII) est représenté sur la figure 14 . La comparaison de ce diagramme, avec ceux précédemment obtenus en milieux aqueux, montre :

- une solubilité beaucoup plus élevée pour l'ensemble du domaine de neutralisation du paranitrophénol par la méthanolate de sodium,(figure 15),
- l'existence de deux sels acides au lieu d'un :

$$p\text{-}NO_2C_6H_4ONa.p\text{-}NO_2C_6H_4OH.CH_3OH$$

et $$2p\text{-}NO_2C_6H_4ONa.3p\text{-}NO_2C_6H_4OH.3CH_3OH.$$

Ces deux sels ne sont pas à solubilité congruente. Les solubilités nettement plus grandes observées en milieu méthanolique, laissent supposer des intéractions soluté-soluté plus marquées qu'en milieu aqueux, devant se traduire par l'existence d'associations plus complexes aussi bien en solution qu'à l'état solide. L'obtention d'un sel supplémentaire, le trihydrogénopentaparanitrophénolate disodique confirme ce point de vue.

FIGURE 14

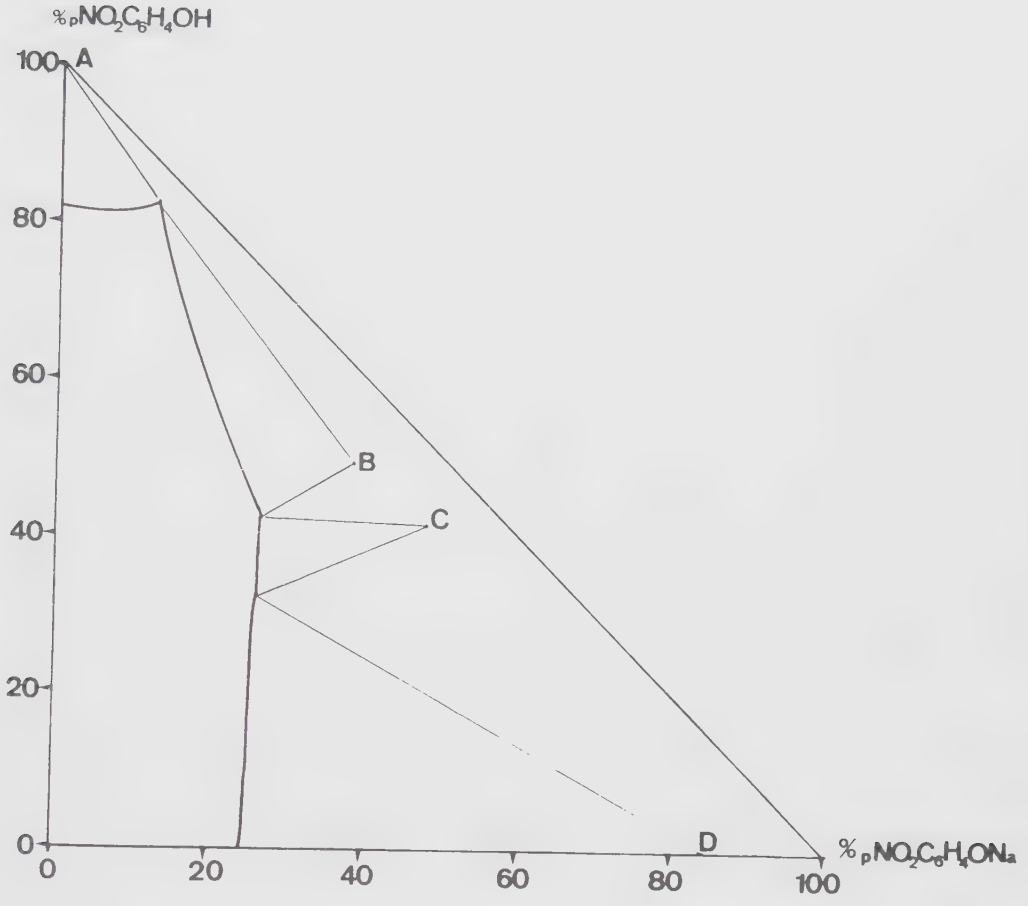


Diagramme d'équilibre du système ternaire.
p-$NO_2C_6H_4OH$ - p-$NO_2C_6H_4ONa$ - CH_3OH à 25º C.

A - p-$NO_2C_6H_4OH$.

B -2 p-$NO_2C_6H_4ONa$.3 p-$NO_2C_6H_4OH$.3 CH_3OH.

C - p-$NO_2C_6H_4ONa$.p-$NO_2C_6H_4OH$.CH_3OH.

D - p-$NO_2C_6H_4ONa$.CH_3OH.

FIGURE 15

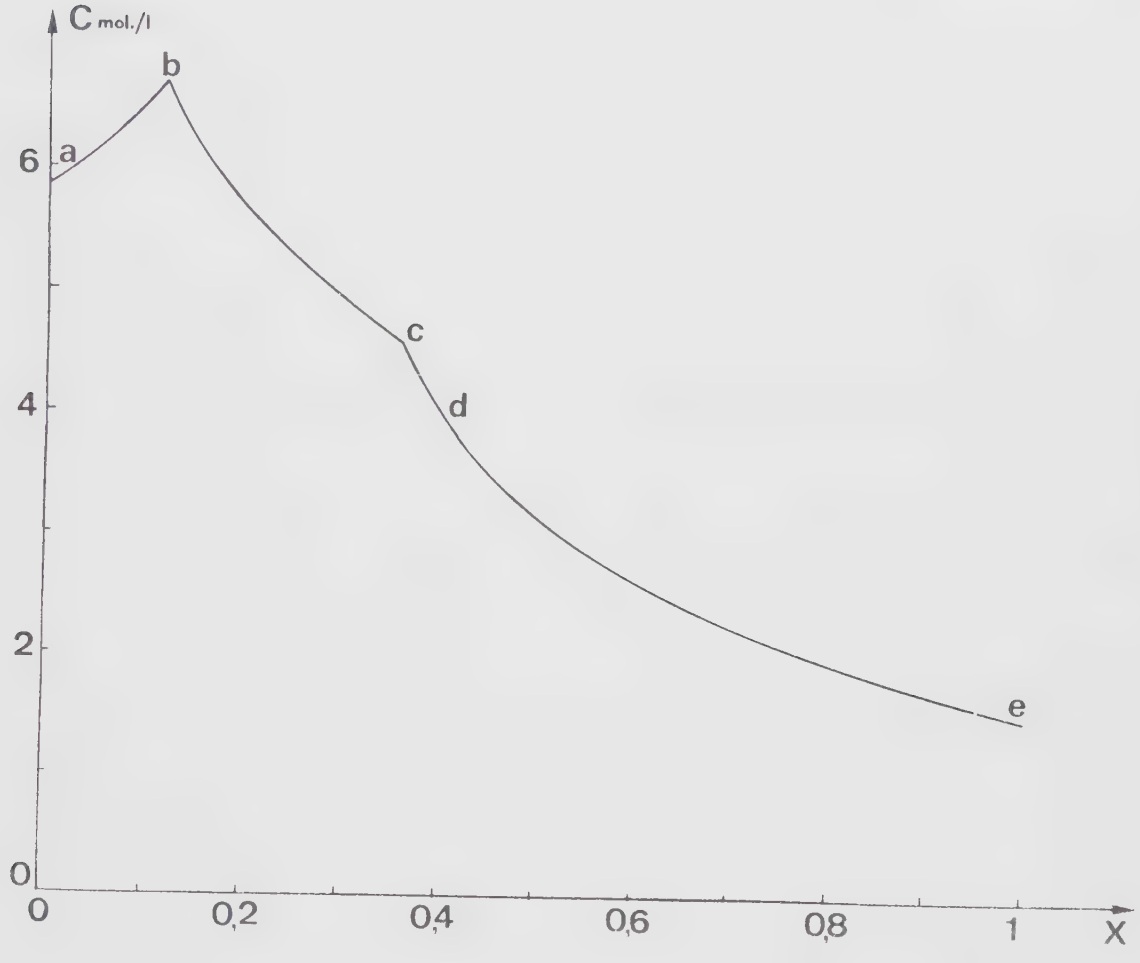


Diagramme de solubilité du paranitrophénol en fonction de son taux de neutralisation par méthanolate de sodium à 25° C.

Corps de dépôt :

- ab : $p\text{-}NO_2C_6H_4OH$,
- bc : 2 $p\text{-}NO_2C_6H_4ONa$.3 $p\text{-}NO_2C_6H_4OH$.3 CH_3OH,
- cd : $p\text{-}NO_2C_6H_4ONa$.$p\text{-}NO_2C_6H_4OH$.CH_3OH,
- de : $p\text{-}NO_2C_6H_4ONa$.CH_3OH.

TABLEAU VIII

Système ØOH – ØONa – CH_3OH à 25° C

Phase liquide				Phases solides
$\rho(g/cm^3)$	Composition (g/100 g de solution)		x	
	ØOH	ØONa		
1,160	82,2	0	0	ØOH
1,172	81,3	8,52	0,08	"
1,178	81,1	9,97	0,09	"
1,203	81,9	12,9	0,12	ØOH + 2ØONa.3ØOH.3CH_3OH
1,170	71,1	15,7	0,16	2ØONa.3ØOH.3CH_3OH
1,134	54,7	20,9	0,24	"
1,121	48,3	24,2	0,30	"
1,095	42,3	25,9	0,35	2ØONa.3ØOH.3CH_3OH + ØONa.ØOH.CH_3OH
1,081	38,0	26,6	0,38	ØONa.ØOH.CH_3OH
1,064	32,7	26,3	0,41	ØONa.ØOH.CH_3OH + ØONa.CH_3OH
1,020	21,6	26,0	0,51	ØONa.CH_3OH
0,988	14,0	25,4	0,61	"
0,969	8,11	25,0	0,73	"
0,968	3,42	24,9	0,86	"
0,966	0	24,2	1	"

II - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DES SELS

Après avoir établi les diagrammes d'équilibre des paranitrophénolates potassiques et sodiques et donné leurs principales caractéristiques, nous avons entrepris l'étude thermogravimétrique de tous les sels que nous avons isolés afin de déterminer les domaines de stabilité de leurs hydrates ou solvates, et en particulier la stabilité des associations moléculaires.

1) Paranitrophénolates neutres alcalins

1-1) paranitrophénolate de potassium,

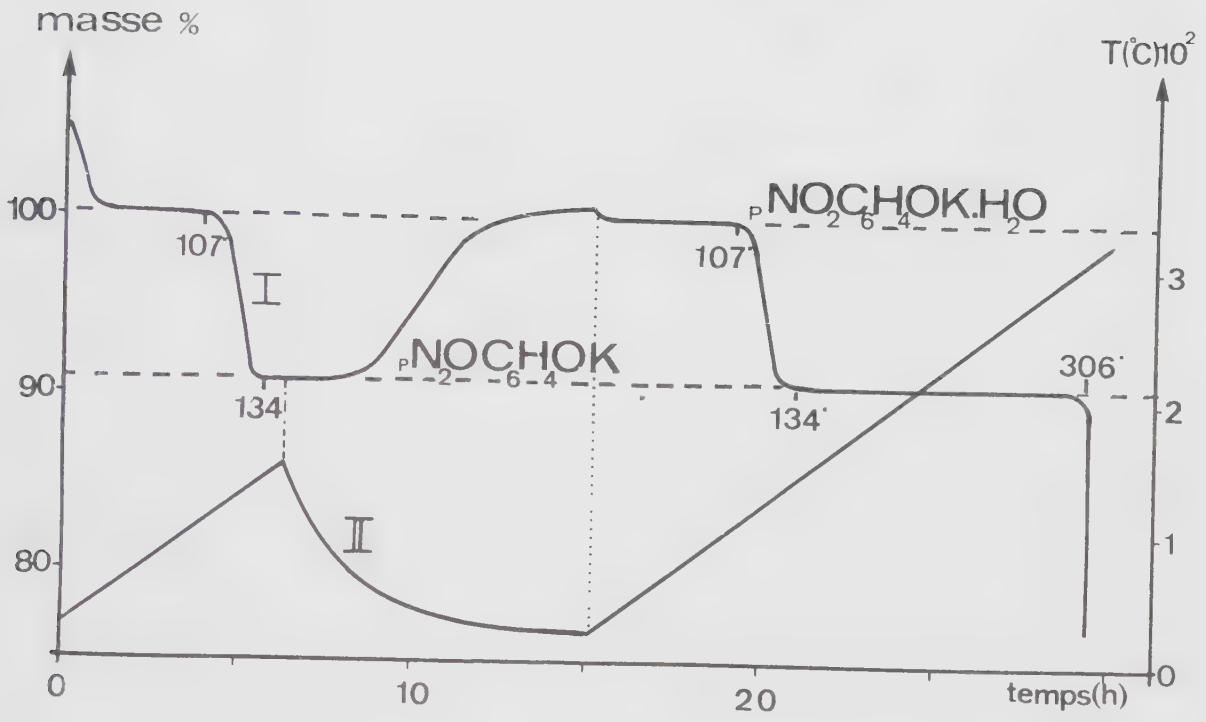
L'existence de ce sel a été signalée par FRISTZSCHE qui considère plusieurs degrés d'hydratation possibles pour ce sel : 2,1 et 0,5 molécules d'eau de cristallisation (1). MEHRTENS et POST n'obtiennent que le dihydrate (2). Le paranitrophénolate de potassium se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune orangée.

La courbe de solubilité de la figure (11) montre que pour faire cristalliser ce sel, il faut partir de solutions de taux relativement élevés ($x \geq 0,96$). L'analyse potentiométrique du produit séché à l'air conduit à un degré d'hydratation incertain, compris entre une et deux molécules d'eau. L'analyse thermogravimétrique (figure 16) précise que ce sel, renferme seulement une molécule d'eau de cristallisation, l'eau excédentaire étant de l'eau d'adsorption qui s'élimine rapidement, par une faible élévation de la température (3 ou 4º C environ).

L'eau de cristallisation semble assez solidement fixée, puisqu'elle ne part qu'au dessus de 107º C. Le cycle déshydratation - réhydratation décrit dans un précédent mémoire (53), montre que cette eau est structuralement réversible.

La poursuite du chauffage montre que le paranitrophénolate de potassium anhydre est stable jusqu'à 298 ± 2º C ; à cette température, la décomposition s'amorce et aboutit rapidement à une explosion vers 306º C ; il reste alors un résidu volumineux de noir de carbone.

FIGURE 16



Cycle de déshydratation-réhydratation suivi de la décomposition (explosion) du paranitrophénolate de potassium (x = 1).

- chauffage à 20 $K.h^{-1}$
- refroidissement naturel,
- atmosphère d'air saturé d'eau à 20 $K.h^{-1}$

I - Courbe des masses (ordonnées de gauche).
II - Courbe des températures (ordonnées de droite).

1-2) paranitrophénolate de sodium

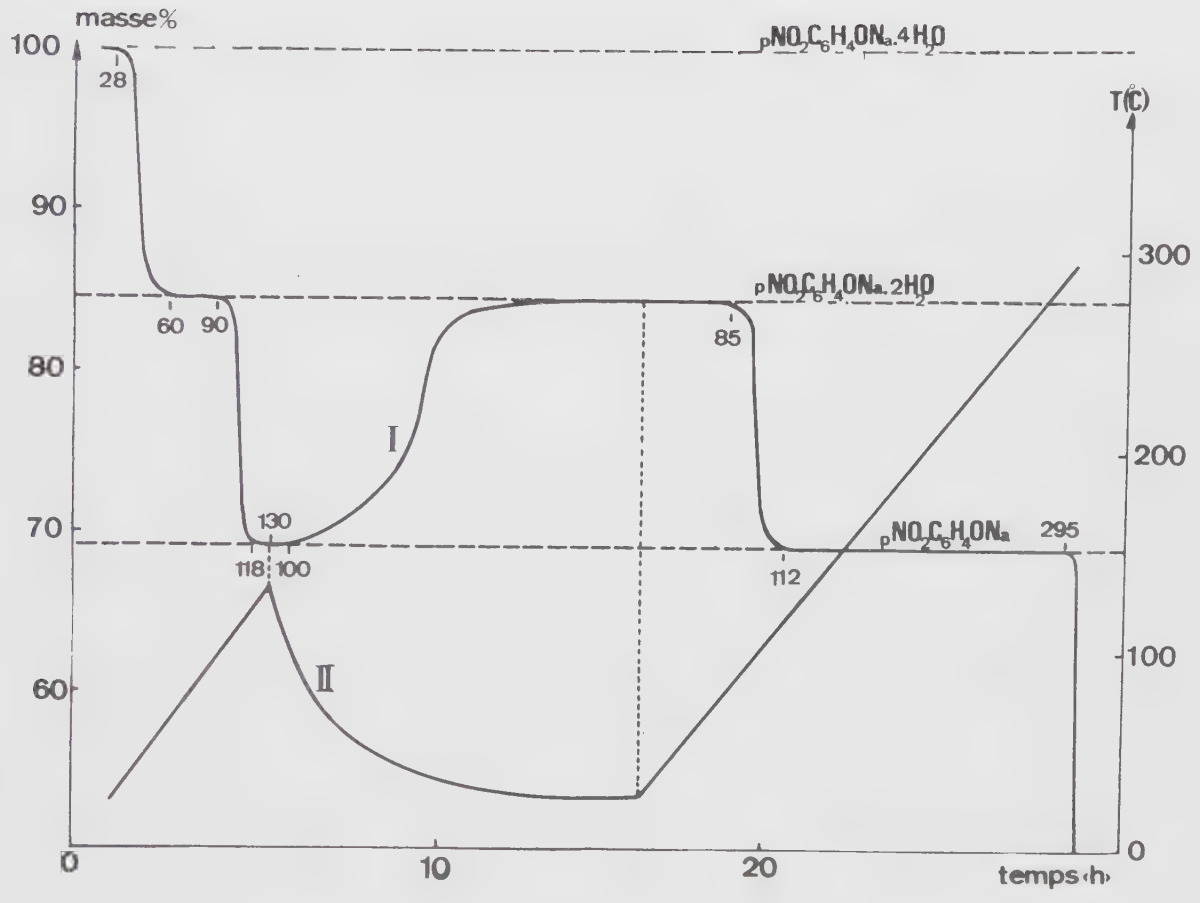
a) sel obtenu en milieu aqueux :

Ce sel mentionné par plusieurs auteurs (1 à 5 ,54) avec deux ou quatre molécules d'eau de cristallisation se présente sous forme de cristaux prismatiques jaunes. Ces derniers sont obtenus par évaporation à la température ordinaire (dessicateur contenant de la potasse en pastille) de solutions de paranitrophénolate de sodium (taux $x \geq 0,97$). L'analyse thermogravimétrique montre qu'il s'agit en fait d'un tétrahydrate (figure 17) ; notons que GOLDSCHMIDT situe à 36º C le point de transition entre le tétrahydrate et le dihydrate (3). Comme l'indique la figure 17 , la déshydratation s'effectue en deux étapes :

- perte de deux molécules d'eau au-dessus de 28º C,
- déshydratation du dihydrate au-dessus de 90º C.

La technique des cycles de déshydratation-réhydratation (53) précise que les deux molécules d'eau de cristallisation du dihydrate sont structuralement réversibles. La même propriété n'a pu être confirmée, dans nos conditions expérimentales, pour le tétrahydrate. Le sel anhydre obtenu à 118º C se distingue aisément du sel hydraté initial par sa coloration rouge vif, propriété qui n'est pas observée avec le sel de potassium. A l'air, ces cristaux se réhydratent en redevenant jaunes. Le paranitrophénolate de sodium anhydre présente une stabilité thermique analogue à celle de son homologue potassique : la décomposition s'amorce aussi aux alentours de 300º C pour devenir rapidement explosive.

FIGURE 17



Cycle de déshydratation suivi de la décomposition (explosion) du paranitrophénolate de sodium.

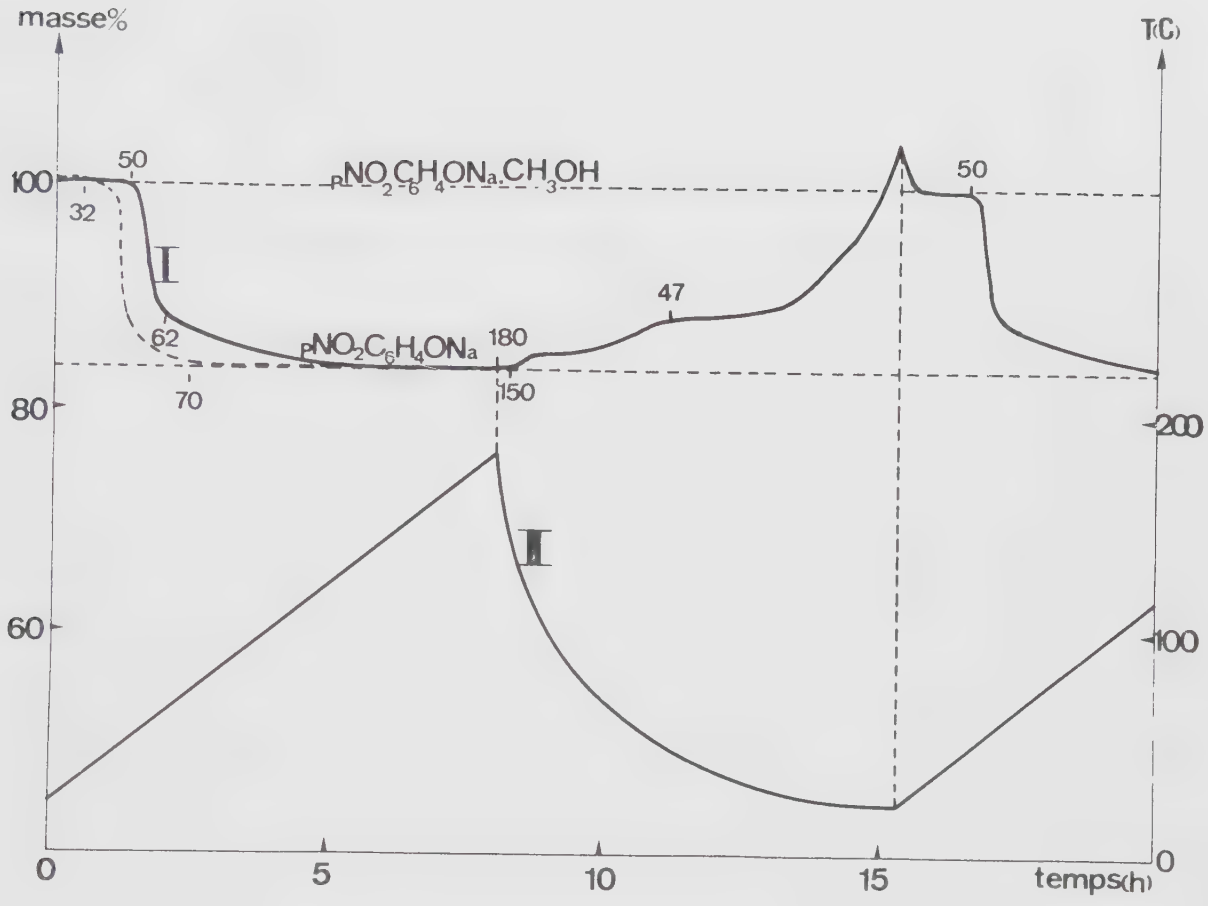
- chauffage à 20 $K.h^{-1}$,
- refroidissement naturel,
- atmosphère d'air saturé d'eau à 22ºC.

I - Courbe des masses (ordonnées de gauche).
II - Courbe des températures (ordonnées de droite).

b) sel obtenu en milieu méthanolique

Les cristaux obtenus par évaporation de solutions méthanoliques se présentent sous formes d'aiguilles oranges se détériorant à l'air de même que les cristaux prismatiques issus de solutions aqueuses. La courbe thermogravimétrique de la figure 18 montre qu'il s'agit d'un solvate à une molécule de méthanol. Le cycle chauffage - refroidissement en atmosphère saturéede méthanol précise que la molécule de méthanol perdue par chauffage est reprise par refroidissement, pour redonner le solvate initial. L'accident apparaissant vers 62º C en atmosphère de méthanol, et absent à l'air sec, ne semble pas correspondre à un solvate bien défini.

FIGURE 18



Cycle de déméthanolisation-reméthanolisation du paranitrophénolate de sodium.

- chauffage à 20 $K.h^{-1}$ { --- à l'air sec, —— à l'air saturé de méthanol à 22° C.
- refroidissement en atmosphère saturée de méthanol à 22° C.

I - Courbe des masses (ordonnées de gauche).
II - Courbe des températures (ordonnées de droite).

2) Hydrogénodiparanitrophénolates alcalins

2-1) Sel de potassium

L'existence de ce sel a été signalée pour la première fois par FRISTZSCHE (1) qui lui attribuait deux molécules d'eau de cristallisation. Plus tard, MEYER (55) obtient un sel de même composition, mais qui renfermerait, d'après ce dernier auteur, trois molécules d'eau.

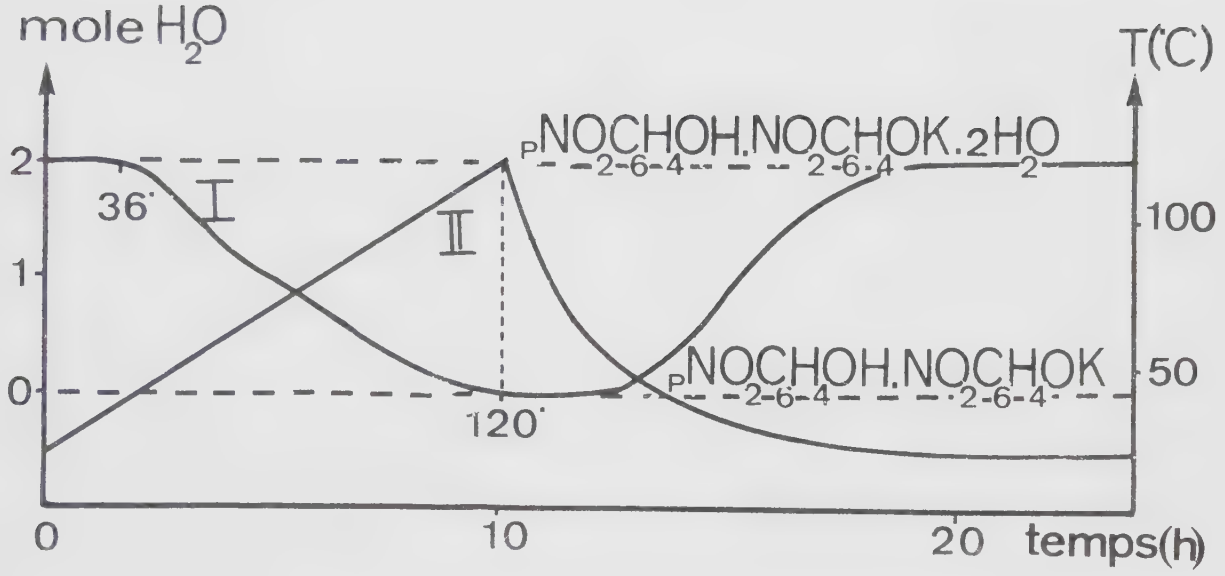
Les résultats de nos analyses potentiométriques sur les phases solides, et surtout l'analyse du paranitrophénolate acide de potassium purifié par recristallisation, se présentant sous forme de cristaux prismatiques oranges, sont en accord avec la formule de FRISTZSCHE.

L'étude thermogravimétrique, effectuée suivant la technique des cycles de déshydratation - réhydratation montre que les deux molécules d'eau de cristallisation du paranitrophénolate acide de potassium sont structuralement réversibles (figure 19). L'eau quitte le solide à partir de 36º C, mais la phase anhydre n'est obtenue qu'à 120º C et ceci malgré la faible quantité de produit ($\sim$ 200 mg), le degré de finesse (cristaux broyés, passant au tamis 80*), et la vitesse de chauffage réduite (10 $K.h^{-1}$).

---

* Le numéro correspond au nombre de maille par pouce français, soit 27,75 mm. Compte tenu de la dimension de la maille, le diamètre des grains, supposés sphériques est inférieur à 0,3 mm.

FIGURE 19



Cycle de déshydratation-réhydratation du paranitrophénolate acide (x=0,5) de potassium.

- chauffage à 10 $K.h^{-1}$ à l'air sec jusqu'à 120º C,
- refroidissement à l'air saturé d'eau à 20º C.

I - Courbe des masses (ordonnées de gauche).
II - Courbe des températures (ordonnées de droite).

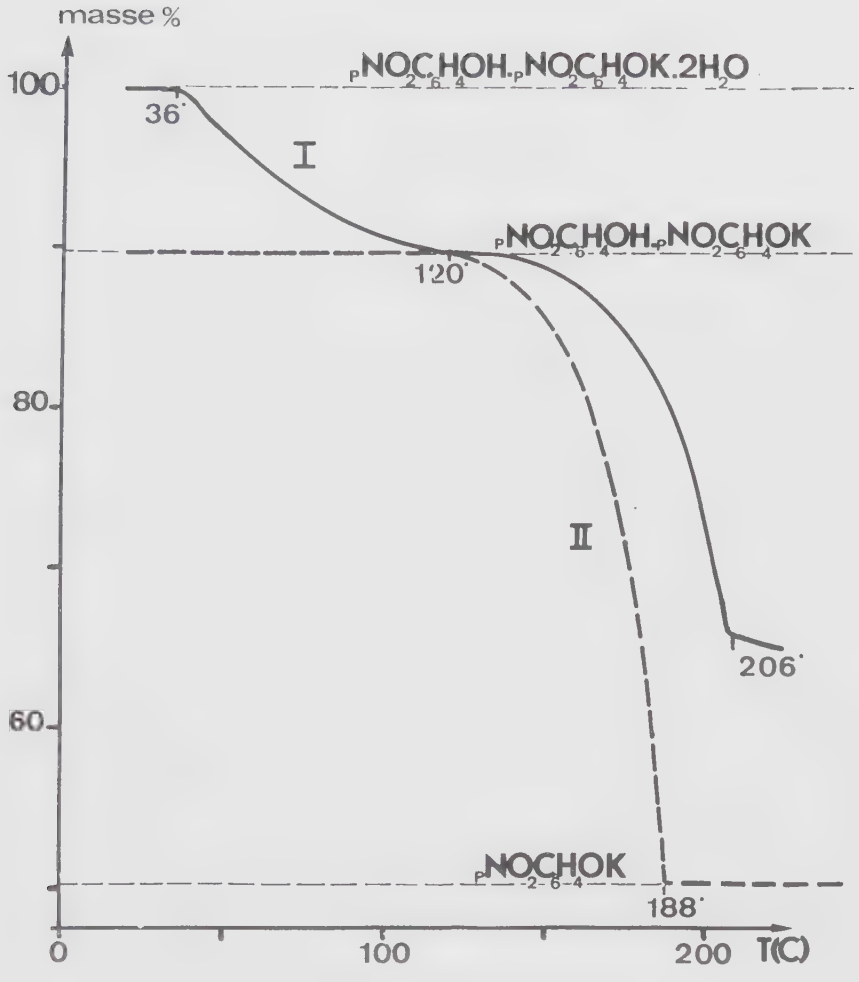
Notons que l'intervalle de température nécessaire à l'élimination complète de l'eau est plus grand dans le cas du sel acide (~80º C) (figure 19) que dans le cas du sel neutre (25º à 30º C) (figure 16) ; ce fait pourrait être dû à une modification de structure, lors du passage du sel hydraté au sel anhydre, modification qui serait plus importante dans le cas du sel neutre que du sel acide.

Si le chauffage est poursuivi au-delà de 120º C, le sel anhydre se décompose (figure 20, courbe I) avec départ de paranitrophénol * . Ce départ exige des températures plus élevées que dans le phénomène de la sublimation du paranitrophénol pur. La courbe II en pointillé de la figure 20, correspond à la sublimation, dans les mêmes conditions de chauffage, d'une quantité de paranitrophénol égale à celle contenue dans le sel acide de la courbe I. L'association paranitrophénol-paranitrophénolate potassique constitue une association relativement stable.

---

* L'analyse potentiométrique du résidu final montre qu'il est constitué de paranitrophénolate neutre (x = 1), accompagné d'une masse goudronneuse due à des produits de décomposition.

FIGURE 20



Pyrolyse du paranitrophénolate acide (x= 0,5) de potassium (courbe I) :

- échantillon de produit ayant subi deux "cycles" identiques à celui de la figure 19,
- air sec,
- vitesse : 20 $K.h^{-1}$.

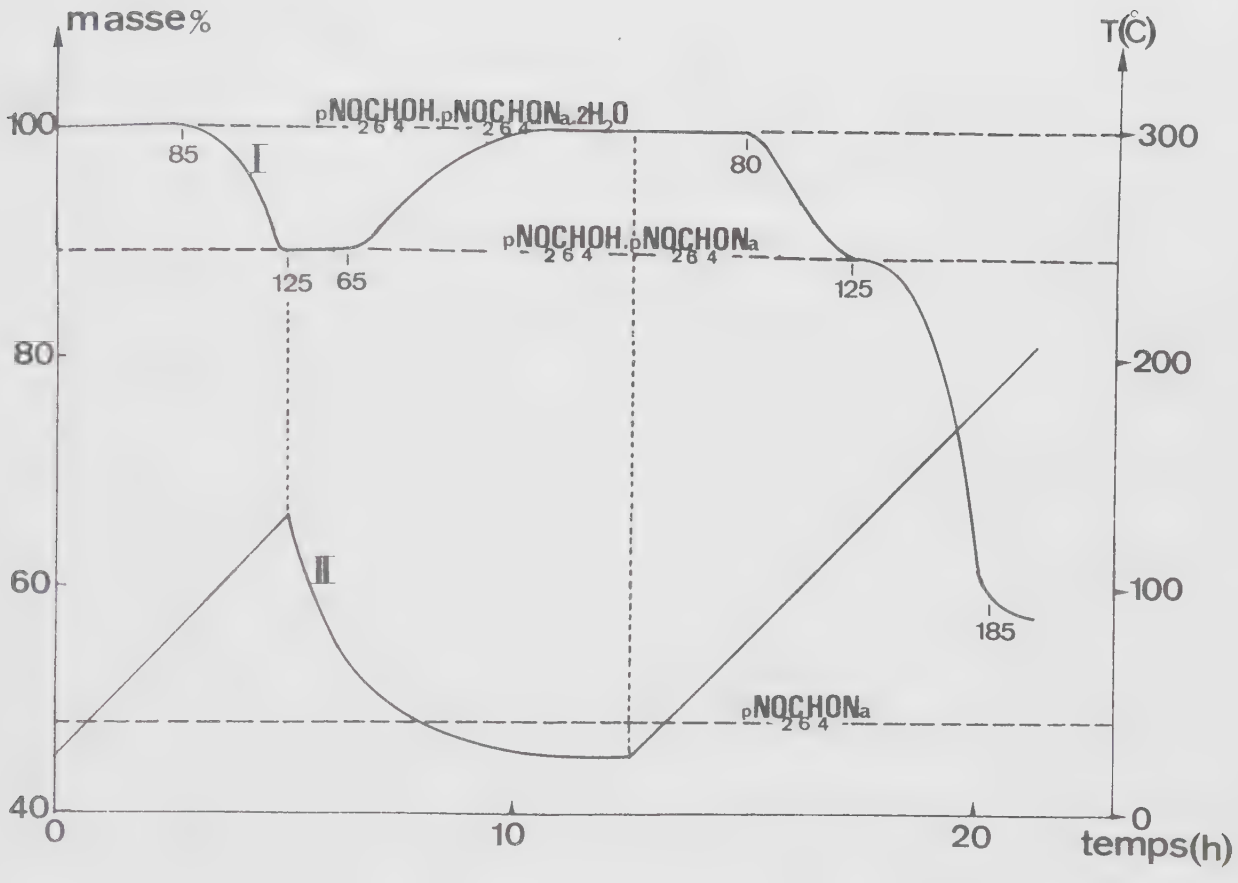
La courbe II (en pointillés) correspond au chauffage d'une quantité de paranitrophénol égale à celle contenue dans le sel acide de la courbe I.

2-2) Sel de sodium

a) Sel obtenu en milieu aqueux

Ce sel mentionné dans la littérature (1,4,54) sous la formule $p\text{-}NO_2C_6H_4ONa.p\text{-}NO_2C_6H_4OH.2H_2O$ se présente sous forme d'aiguilles oranges. L'analyse thermogravimétrique (figure 21) confirme la formule ci-dessus et précise que ces deux molécules d'eau sont structuralement réversibles, à condition de ne pas chauffer au-dessus de 125º C environ, température au-delà de laquelle le sel anhydre commence à se décomposer par perte de paranitrophénol. Il est intéressant de constater l'analogie dans le comportement thermique de ces deux molécules d'eau de cristallisation avec celles du sel neutre sodique dihydraté. Ceci pourrait laisser supposer que le sel acide serait constitué par l'association du sel neutre dihydraté avec une molécule de paranitrophénol.

FIGURE 21



Cycle de déshydratation - réhydratation suivi de la décomposition de l'hydrogénodiparanitrophénolate de sodium.

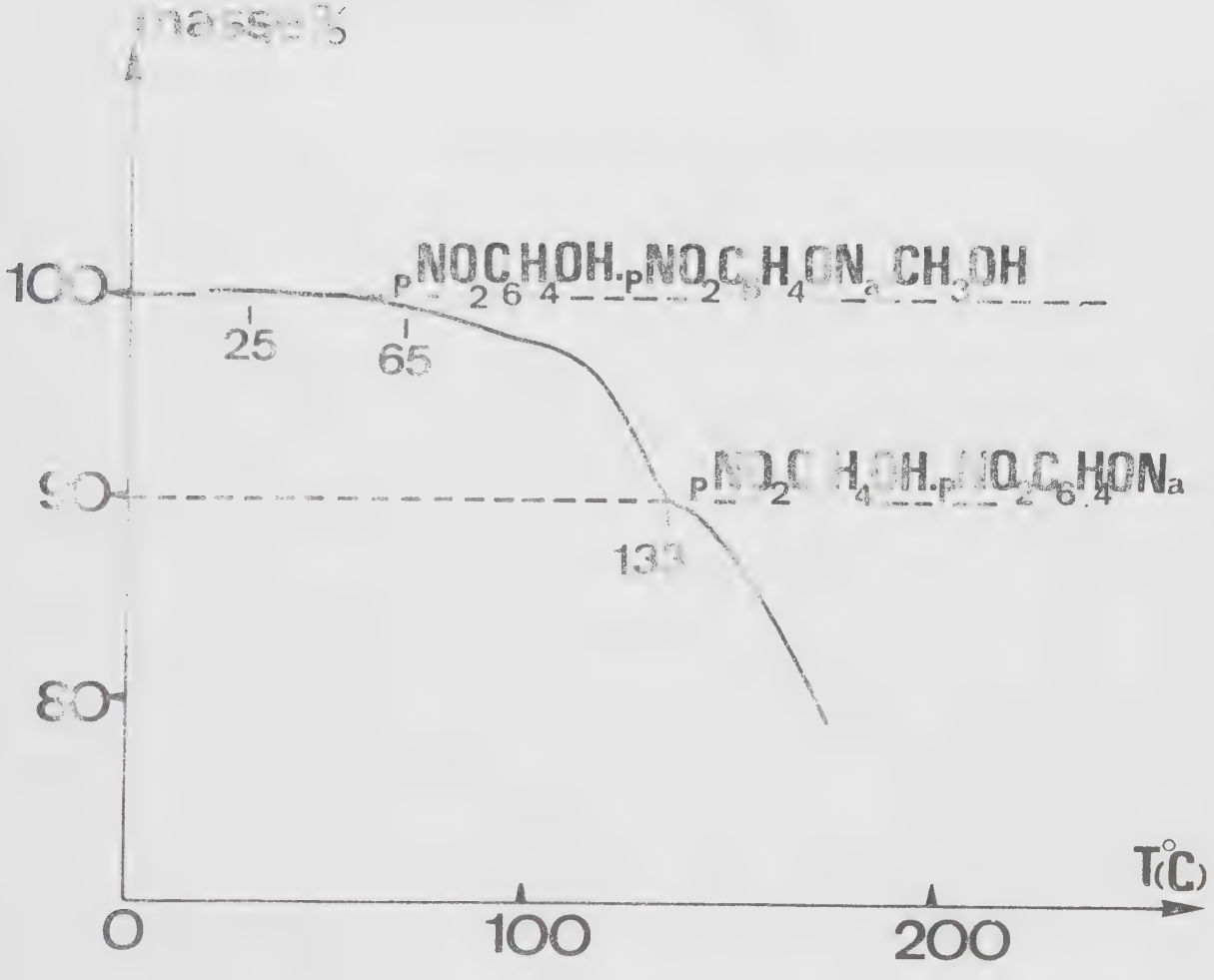
- chauffage à 20 $K.h^{-1}$,
- refroidissement naturel,
- atmosphère d'air saturé d'eau à 22º C.

I - Courbe des masses (ordonnées de gauche).
II - Courbe des températures (ordonnées de droite).

b) Sel obtenu en milieu méthanolique

Ce sel, à solubilité non congruente, cristallise sous forme d'aiguilles oranges à partir de solutions méthanoliques de paranitrophénol, et de sel neutre anhydre, dans un domaine de taux assez restreint, $0,35 \leq x \leq 0,41$ à 25° C, d'après le diagramme de la figure 15 . L'analyse thermogravimétrique montre (figure 22) qu'il s'agit d'un solvate à une molécule de méthanol. Le cycle de chauffage-refroidissement en atmosphère d'air saturé de méthanol précise que cette molécule de solvatation n'est pas structuralement réversible. Là aussi, comme son homologue aqueux, l'hydrogénodiparanitrophénolate de sodium semble se comporter comme une association équimoléculaire de paranitrophénol et de paranitrophénolate neutre solvaté.

FIGURE 22



Pyrolyse de l'hydrogénodiparanitrophénolate de sodium obtenu en milieu méthanolique.

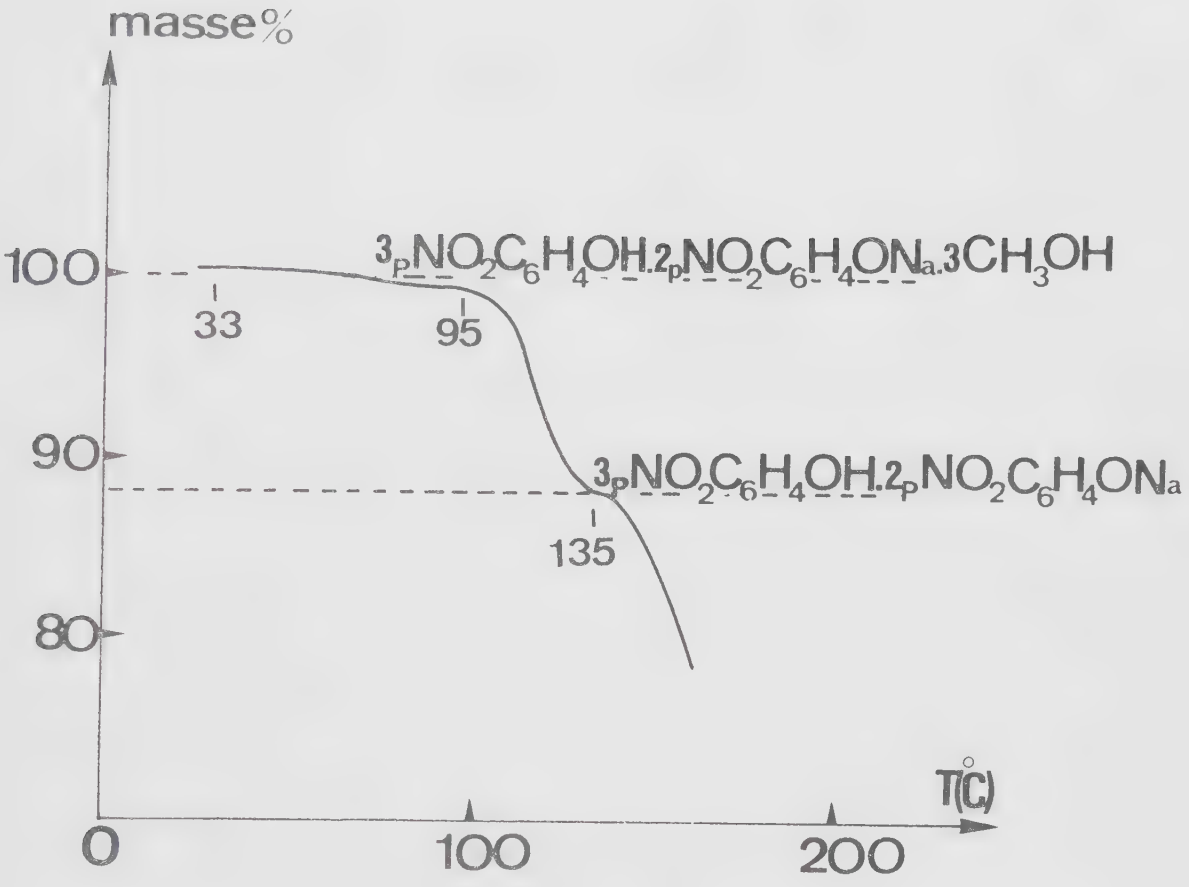
- chauffage à 50 $K.h^{-1}$,
- atmosphère d'air saturé de méthanol à 22° C.

3) Le trihydrogénopentaparanitrophénolate

MEYER (55) mentionne l'existence d'un sel acide : $2p\text{-}NO_2C_6H_4ONa.3p\text{-}NO_2C_6H_4OH.3H_2O$. Le fait que ce sel contienne trois molécules d'eau de cristallisation laisse supposer qu'il aurait été préparé en milieu aqueux. Or, le diagramme d'équilibre représenté sur la figure (12) ne confirme pas l'existence d'un tel sel, du moins en milieu aqueux à 25° C. Par contre, en milieu méthanolique, ce sel a pu être isolé ; l'analyse thermogravimétrique (figure 23)montre qu'il s'agit d'un solvate à trois molécules de méthanol, résultat bien différent de l'hydrate signalée par MEYER. Le cycle chauffage - refroidissement en atmosphère d'air saturé de méthanol précise que ces trois molécules de méthanol ne sont pas structuralement réversibles.

Il est intéressant de noter que le départ de méthanol nécessite des températures relativement plus élevées dans les sels acides que dans le sel neutre.

FIGURE 23



Pyrolyse du trihydrogénopentaparanitrophénolate disodique.

- chauffage à 50 $K.h^{-1}$,
- atmosphère d'air saturé de méthanol à 22° C.

La thermogravimétrie, tout en nous fournissant le nombre exact de molécules d'eau d'hydratation ou de molécules de méthanol de solvatation, précise que ces molécules sont structuralement réversibles pour certains sels seulement :

- $p\text{-}NO_2C_6H_4ONa.2H_2O$
- $p\text{-}NO_2C_6H_4ONa.CH_3OH$
- $p\text{-}NO_2C_6H_4ONa.p\text{-}NO_2C_6H_4OH.2H_2O$

Comme nous venons de le voir, la réversibilité des deux premières molécules d'eau du sel neutre tétrahydraté n'a pu être confirmée.

Quant aux sels suivants :

- $p\text{-}NO_2C_6H_4ONa.p\text{-}NO_2C_6H_4OH.CH_3OH$
- $2p\text{-}NO_2C_6H_4ONa.3p\text{-}NO_2C_6H_4OH.3CH_3OH$

le chauffage chasse les molécules de méthanol de solvatation d'une manière irréversible.

ETUDE DE L'AUTOASSOCIATION PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE

I - ETUDE DE L'ASSOCIATION EN SOLUTION DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE

La spectrométrie infrarouge a été utilisée ici, pour caractériser les divers types de vibrateurs OH relatifs aux différentes espèces hydroxylées existant en solution et en phase solide, afin de compléter et de confirmer certains résultats précédemment établis.

Deux cas ont été considérés en ce qui concerne l'étude des solutions :

1) Cas de l'autoassociation du paranitrophénol dans un solvant relativement "inerte", le tétrachlorure de carbone.

2) Cas de l'association du paranitrophénol avec le méthanol, molécule polaire, dans un solvant "inerte", CCl_4.

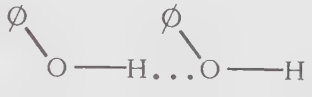
Nous entendons par solvant "inerte", un solvant dont les intéractions avec le soluté sont négligeables par rapport à l'autoassociation de ce dernier.

1 - Isopolyassociation du paranitrophénol dans le tétrachlorure de carbone

Les spectres infrarouges de solutions très diluées d'alcool ou de phénol font apparaître en général dans la région de la vibration fondamentale de valence ν(OH) libre, c'est-à-dire vers 3 600 cm^{-1}, un pic d'absorption dont l'intensité croît avec la concentration du composé en solution. Cette bande d'absorption des ν(OH) libre est attribuée aux vibrateurs OH des espèces monomères. Certains auteurs (22, 56, 57) pensent qu'elle peut provenir de liaisons OH de bout de chaîne de polymères ouverts. La forme et la position de cette bande ont fait l'objet de nombreux travaux (58 à 63). Ces études ont montré que la fréquence fondamentale d'un vibrateur tel que OH qui peut être, en première approximation, considéré comme oscillateur diatomique, dépend en fait du reste de la molécule, de l'état physique de celle-ci, de son environnement, c'est-à-dire du solvant dans lequel elle est mise en solution.

L'examen des spectres infrarouges des solutions binaires de paranitrophénol ou de méthanol dans le tétrachlorure de carbone, montre que les bandes des ν(OH) libre se situent respectivement à 3 595 cm^{-1} pour ØOH (figure 24a) et 3 650 cm^{-1} pour MeOH (figure 24c).

Au fur et à mesure que la concentration en paranitrophénol augmente, une "large" bande apparaît dans un domaine de plus basse fréquence, vers 3 385 cm^{-1} (figure 24b). Cette bande "large" qui est la seule présente dans les spectres des composés hydroxylés à l'état pur, et dont la forme et la position évoluent avec la concentration et la température des solutions, est caractéristique des vibrateurs OH liés par liaison hydrogène existant dans des formes associées telles que le dimère :



De nombreux auteurs ont montré aussi que la forme, la hauteur et la position de cette bande sont fonction du degré de polymérisation des composés étudiés (21, 64 à 67). La mesure de l'intensité de ces bandes mono et polymoléculaires permet, parfois, dans certains cas simples, de déterminer les proportions relatives des molécules libres et associées existantes en solution (21, 64, 65).

2 - Hétéropolyassociation du paranitrophénol avec le méthanol en solvant inerte.

Après avoir mis en évidence les modifications spectrales de la vibration ν(OH) des solutions de paranitrophénol dans le tétrachlorure de carbone en fonction de la concentration, nous avons étudié, comme l'a fait BELLAMY (68) pour le phénol, l'influence de l'addition de méthanol.

Comme le montre la figure 22c, l'addition d'une quantité convenable de méthanol aux solutions relativement concentrées de paranitrophénol ($c = 5.10^{-3}$M) dans le tétrachlorure de carbone fait disparaître la bande associée caractéristique des vibrateurs OH liés par liaison hydrogène (figure 24b) au profit d'une nouvelle bande située à une fréquence plus basse, 3 310 cm^{-1} environ (figure 24c). Ce pic d'absorption ne peut correspondre, comme l'a d'ailleurs signalé BELLAMY dans le cas des solutions ternaires de phénol et de méthanol dans CCl_4, qu'à une association mixte ($\emptyset$OH...MeOH) par liaison hydrogène.

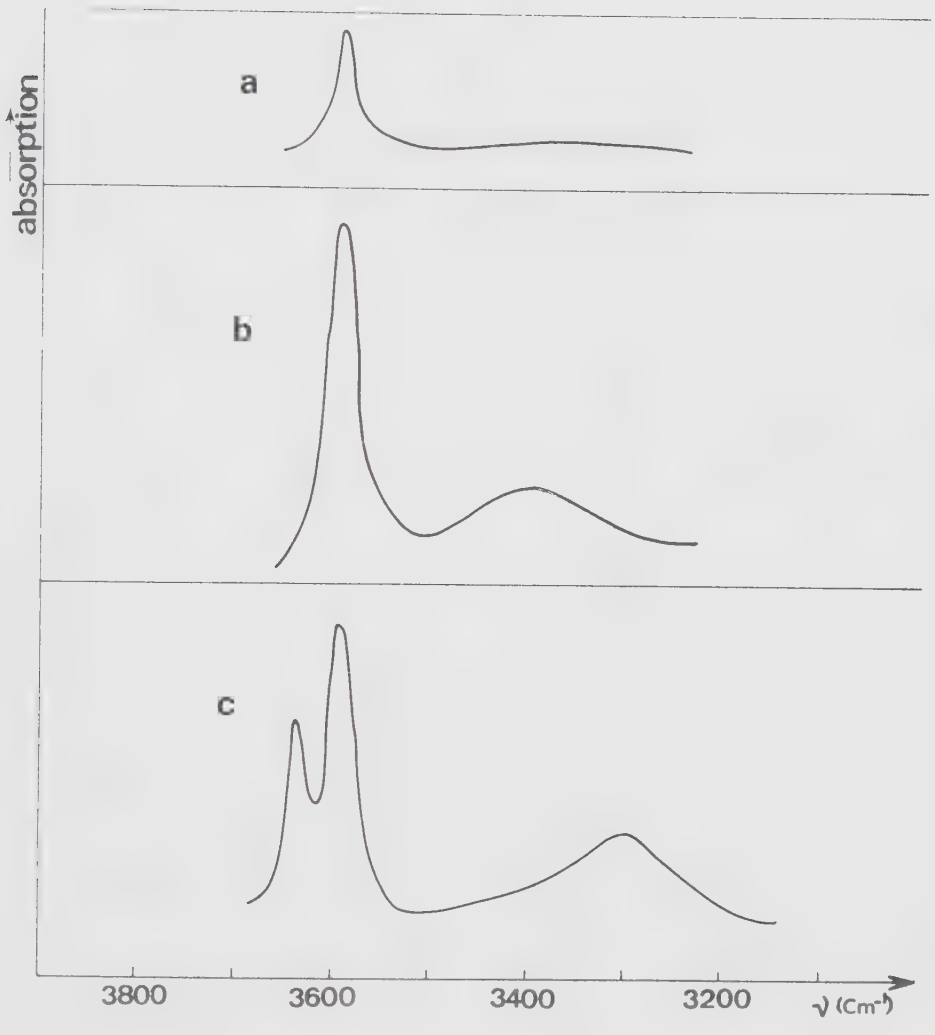
Cette étude par spectrométrie infrarouge relative à l'hétéropolyassociation du paranitrophénol et du méthanol dans un solvant inerte, ont permis d'une part, de caractériser les deux types d'association par liaison hydrogène existant dans ces solutions ternaires :

- association mixte (ØOH...MeOH) caractéristique de la bande associée située à 3 310 cm^{-1},

- autoassociation (ØOH...ØOH) observée à la fréquence 3 385 cm^{-1},

et d'autre part de comparer qualitativement les stabilités relatives de ces associations. Les résultats obtenus semblent en effet montrer, que des deux formes d'association, l'association mixte (ØOH...MeOH) est la plus stable ; cette observation qui peut s'expliquer par la plus grande basicité du méthanol va dans le sens des conclusions de BELLAMY au sujet des complexes phénol - méthanol, pour lesquels il préconise des structures à chaîne ouverte plutôt que cycliques.

FIGURE 24



Spectres infrarouges du paranitrophénol dans CCl_4

a : solution "diluée" $c = 5,10^{-4}M$,

b : solution "concentrée" $c = 5,10^{-3}M$,

c : solution "concentrée" $c = 5,10^{-3}M$ en présence de méthanol (MeOH) = $10^{-2}M$.

II - ETUDE DES PARANITROPHENOLATES DE POTASSIUM PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE

L'étude des phases solides cristallisées par spectrométrie infrarouge concerne les composés suivants :

$$\emptyset OK,\ \emptyset OK.H_2O,\ \emptyset OH.\emptyset OK.2H_2O,$$

$$\emptyset OD,\ \emptyset OD.\emptyset OK.2D_2O,\ \emptyset OD.\emptyset OK.$$

Nous n'avons retenu dans ce travail que les sels de potassium dont les spectres sont mieux résolus que ceux de leurs homologues de sodium. Par ailleurs les solides solvatés par le méthanol, beaucoup moins stables que les hydrates correspondants, n'ont pas été étudiés ici.

Les fréquences des différentes bandes de vibrations relevées dans les spectres des figures 25 et 26, leurs intensités et les essais d'attribution sont groupés dans le tableau IX.

Comme nous ne disposons, en ce qui concerne les sels acides cristallisés examinés dans ce travail, d'aucune donnée structurale permettant une prévision et un dénombrement des différentes vibrations, les attributions ont été effectuées en se référant aux données de la littérature relatives aux dérivés solides du paranitrophénol (10, 69 à 71), à des composés phénoliques (69, 70 à 73), à des sels acides tels que les oxalates acides (74, 76), des hydrogénocarbonates alcalins (77), l'acétate acide de sodium (78, 79) et les phénolates acides alcalins (80 à 83).

L'étude de la nature de la liaison hydrogène dans le cas de l'hydrogénodiparanitrophénolate de potassium s'insère dans le cadre beaucoup plus général de l'étude des sels acides à liaison courte et intense.

On sait que ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux et un récent article de NOVAK (83) fait le point sur la question. Le problème qui se pose essentiellement est de savoir si une liaison hydrogène courte (distances comprises entre 2,60 et 2,40 Å) est asymétrique ou symétrique (avec un ou deux minima pour la courbe de l'énergie potentielle).

Les principaux critères utilisés sont les règles de sélection et l'effet isotopique, tout au moins lorsque cela est possible, sinon on est obligé de se limiter à des hypothèses ou de se baser sur des analogies. En ce qui concerne les hydrogénodiparanitrophénolates, signalons les travaux de HADZI et coll. (81) qui remonte à 1963. Compte tenu des données plus récentes sur la liaison hydrogène, il semble donc utile de reprendre et de discuter l'interprétation des spectres de ces sels acides. Les essais d'attribution distinguent d'une part les vibrations relatives à la liaison hydrogène, celles caractéristiques des groupements substituants et d'autre part celles affectant le noyau aromatique.

Analyse des spectres et discussion

1) - Attributions relatives à l'association des composés solides.

Le spectre du paranitrophénol (figure 25a) présente une bande de vibration de valence ν(OH) ass. à 3350 cm^{-1} qui confirme l'autoassociation de ce composé à l'état solide (10, 69 à 71). Par contre, pour l'hydrogénodiparanitrophénolate hydraté ou anhydre, l'absence de toute bande attribuable à une vibration ν(OH) dans le domaine 4 000 - 2 000 cm^{-1}, constitue la caractéristique la plus importante des spectres. Ceci avait déjà été constaté par HADZI et coll. pour l'hydrogénodiparanitrophénolate dihydraté ainsi que pour d'autres sels acides homologues, ce qui avait permis à l'auteur de conclure sur le caractère relativement fort de la liaison hydrogène intervenant dans ces composés.

Ce même phénomène a été dernièrement explicité plus amplement par NOVAK (79) dans le cas de l'acétate acide de sodium pour lequel l'identification des vibrations relatives aux groupements OH et OD a permis de conclure à l'existence d'une liaison hydrogène symétrique à simple minimum.

En ce qui nous concerne, on remarquera (figure 26) que les bandes relatives aux vibrations du noyau se retrouvent inchangées sur les spectres du sel anhydre ou dihydraté, ainsi que sur celui d'un composé anhydre voisin tel que le métanitrophénolate acide de cesium (81). Cette analogie permet de confirmer l'existence en tant que composé défini de l'hydrogénodiparanitrophénolate anhydre mis en évidence précédemment (§ II, 2) par thermogravimétrie. En outre le glissement vers des fréquences relativement basses (massif centré vers 1 100 cm^{-1}) des bandes dues aux vibrations νOHO confirme l'existence d'une liaison hydrogène courte et intense. Toutefois la liaison hydrogène intervenant dans l'hydrogénodiparanitrophénolate de potassium serait plus faible (νOH à 1 100 cm^{-1}) que celle de l'acétate acide de sodium (νOH à 700 cm^{-1}). La distance de la liaison O...O, déduite de la courbe empirique de NOVAK (83), serait de 2,48 Å dans le cas du paranitrophénolate acide de potassium.

FIGURE 25

Spectres infrarouges des phases solides

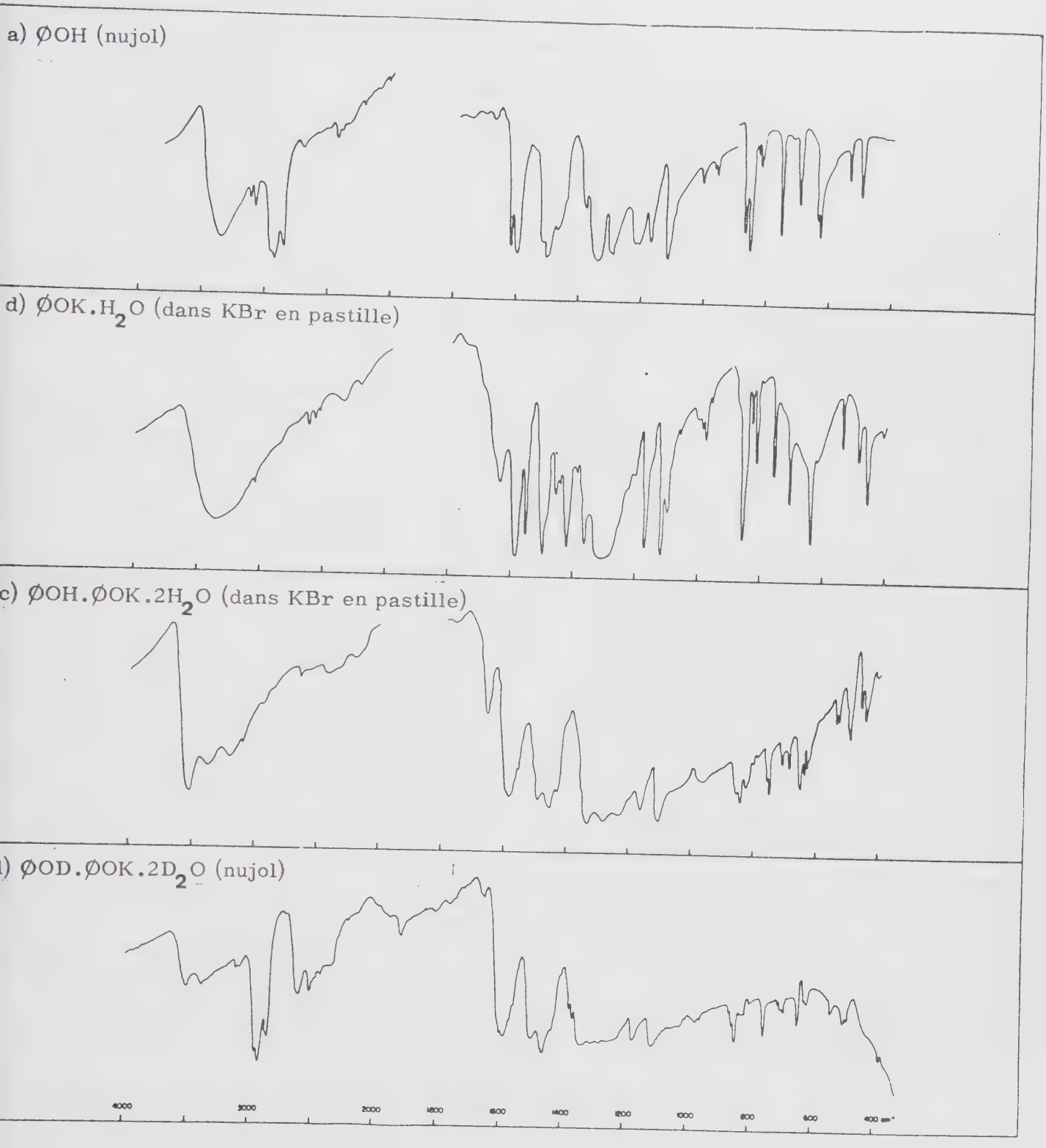
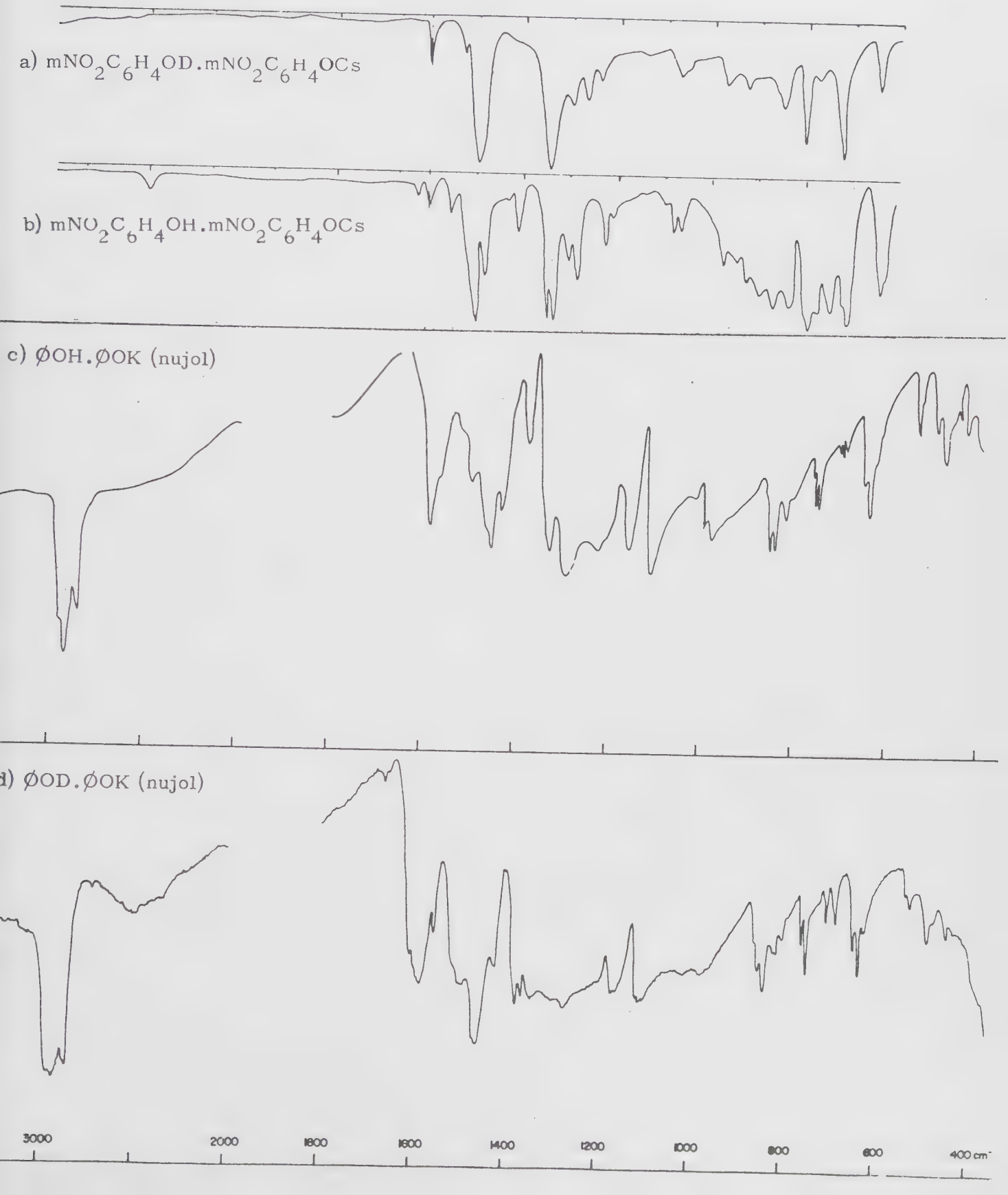


FIGURE 26

Spectres infrarouges des phases solides



On sait que le rapport des fréquences νOH/ νOD, δOH/ δOD et γOH/ γOD constitue un bon critère d'identification de la liaison hydrogène, en plus des règles de sélection. Malheureusement, dans le cas présent, les fréquences relatives aux vibrations δ et γOH n'ont pu être précisées ; quant au rapport νOH/ νOD (de l'ordre de 1), il n'a pu être déterminé avec suffisamment de précision. Il est probable que la liaison OHO comporte un double minimum, sans que l'on puisse préjuger, par suite du manque d'information dû aux spectres infrarouges et de l'absence de spectre Raman, de sa symétrie ou de son asymétrie.

2 - Attributions relatives aux molécules d'eau de cristallisation

Les sels hydratés présentent entre 3 500 et 3 200 cm^{-1} des bandes correspondant aux vibrations de valence νH_2O des molécules d'eau de cristallisation qui n'apparaissent pas dans les spectres des sels anhydres.

Dans le cas du sel acide on observe en fait trois bandes (figure 25c), mais comme il possible que l'on rencontre dans ce domaine des harmoniques de la vibration $\delta(H_2O)$, nous avons effectué une dilution isotopique des molécules d'eau par deutération partielle : dans le cristal presque totalement deutéré les seules bandes attendues dans le domaine 4 000 - 3 000 cm^{-1} sont les vibrations $\nu(OH)$ des molécules HOD. On observe en ce qui nous concerne (figure 25) deux bandes à 3 500 et 3 400 cm^{-1} qui indiquent l'existence de deux vibrateurs OH. De plus l'apparition d'une seule bande $\delta(H_2O)$ à 1 660 cm^{-1} (figure 25 c) dans le spectre du sel acide dihydraté implique l'identité structurale de ces deux molécules d'eau de cristallisation. De ce fait sur les trois bandes observées dans le domaine 3 500 - 3 000 cm^{-1}, deux sont attribuées aux vibrations $\nu(H_2O)$ et la bande à 3 200 cm^{-1} correspond à l'harmonique 2 δ H_2O.

Ces résultats vont dans le sens de ceux précédemment obtenus (§ II, 2) par thermogravimétrie, qui montre le caractère indissociable du rôle joué par ces molécules d'eau dans la structure du sel, le monohydrate n'ayant pu être caractérisé lors de cette étude.

On peut donner un ordre de grandeur des distances O...O : 2,82 et 2,90 Å. Ces valeurs soulignent le caractère relativement faible des liaisons hydrogène intervenant dans ce type d'association.

3 - Attributions relatives au groupement NO_2

Les vibrations ν_{as} et ν_s (NO_2) ont été attribuées aux bandes situées entre 1 560 et 1 450 et 1 370 et 1 330 cm^{-1} ; et l'on n'observe pas de différences appréciables entre sels hydratés et sels anhydres. Il n'est donc pas possible, comme l'a d'ailleurs précisé BEIJER, de conclure quant à l'association éventuelle des molécules d'eau de cristallisation sur les groupements NO_2 (69).

Signalons le dédoublement des bandes γ(NO_2) et r (NO_2) pour les spectres du sel acide qui est dû probablement au fait que les deux noyaux benzéniques intervenant dans l'ion hydrogénodiparanitrophénolate ne sont pas totalement équivalents.

4 - Attributions relatives au noyau aromatique

Attributions des CH aromatiques

Les spectres infrarouges du paranitrophénol et de ses sels montrent l'existence de bandes de vibrations entre 1 600 et 1 500 et 1 200 et 1 000 cm^{-1}, caractéristiques de composés aromatiques.

Attributions relatives à la liaison CO

Les bandes apparaissant entre 1 300 et 1 250 cm^{-1} ont été attribuées, par analogie avec certains travaux antérieurs (69, 70, 72) à la vibration $\nu(CO)$.

Comme l'ont signalé d'autres auteurs, la liaison CO, par suite de l'ionisation de la fonction phénol, acquiert le caractère d'une double liaison dont les bandes de vibrations apparaissent à des fréquences supérieures.

TABLEAU IX

ØOH	ØOD	ØOK	ØOK.H_2O	ØOH.ØOK	ØOD.ØOK	ØOH.ØOK.$2H_2O$	ØOD.ØOK.2 D_2O	Attributions
3 350 F			3 350 TF			3 520 F 3 370 m 3 200 m	3 520 m 3 370 f	ν H_2O ν OH ass. 2 δ H_2O
3 110 f 3 078 f	3 108 f 3 080 f	3 095 f 3 040 f	3 050 f			3 100 f	3 110 f 3 090 f	ν CH aro
	2 480 F						2 610 m 2 515 m 2 420 m	ν D_2O ν OD ass. 2 δ D_2O
1 618 F	1 615 F		1 645 f			1 660 m		δ H_2O
1 590 F	1 590 F	1 580 F	1 585 F	1 585 F	1 585 F	1 585 F	1 585 F	$\gamma NO_2 + \delta sNO_2$ ω
1 515 F	1 510eF	1 552 m	1 553 F					νaNO_2

ω Vibrations du noyau dans le plan

TABLEAU IX (Suite)

ØOH	ØOD	ØOK	ØOK.H_2O	ØOH.ØOK	ØOD.ØOK	ØOH.ØOK.2H_2O	ØOD.ØOK.2D_2O	Attributions
1 500 F	1 495 F	1 503 F	1 500 F	1 500 m	1 500 m	1 500 F	1 500 F	ω
				1 453 F	1 460 F	1 455 F	1 460 F	ν aNO_2
		1 425 m	1 420 F	1 430 m	1 425 m	1 430 m	1 430 m	ν C=O (quinone)
1 340 F	1 345 F	1 370 F	1 360 F	1 330 F	1 340 F	1 340 F	1 340 F	ν sNO_2
	1 320 F	1 320 (bande large) F	1 320 (bande large) F		1 300 F		1 300 F	
1 290 m	1 280 F	1 250	1 270	1 290 TF	1 270 F	1 280 F	1 280 F	ν CO
				1 230 F	1230 e	1 235 F	1 240 F	
1 208 m								δ OH ass.
1 170 F	1 170 F	1 160 F	1 170 F	1 160 F	1 165 F	1 170 F	1 170 F	δ CH ou ω
1 115 F	1 110 F	1 115 F	1 118 F	1 110 F	1 110 F	1 110 F	1 110 F	δ CH ou ω
1 010 f	1 010 f	1 015 ff	1 005 ff	1 015 f	1 015 f		1 020 e	δ CH ou ω
			990					
970 ff	970 e	978 f	978 f	980 f	980 m	980 f	970 f	γ CH
	965 m							
962 ff	960 ff	965 f	960 ff		960 e	960 ff	960 ff	δ OD ass. γ CH

ω Vibrations du noyau dans le plan

Γ Vibrations du noyau hors du plan

TABLEAU IX (Suite)

ØOH	ØOD	ØOK	ØOK.H_2O	ØOH.ØOK	ØOD.ØOK	ØOH.ØOK.2H_2O	ØOD.ØOK.2 D_2O	Attributions
870 m	865 m	880 f		855 f	858 f	860 f	865 ff	γ CH
855 F	850 F	858 F	857 F	845 m	845 m	845 m	845 m	δ sNO_2
822 f	820 f	820 f / 808 f	815 m	815 m	820 m	815 f	820 f	ω ou γ CH
					805 f			
758 m	755 m	758 m	760 m	758 f / 750 f	758 f / 755 f	760 f / 750 f	760 m / 755 m	γ NO_2
			750					
			708 m	705 / 700 ff / 690	710 / 690 ff	710 / 690 ff	705 / 695 ff	Γ
			bande large					γ H_2O
635 m	635 m	640 m	640 m	642 m	655 / 640 ff / 630	640 m	645 m	ω ou γ CH
630 m	625 m							
			550					
540 m	535 m	542 m	540 m	540 f	530 f	540 / 530 f	540 f	rNO_2
500 m	500 m	490 f	490 f	500 / 482 f	495 f	500 m	500 / 490 f	Γ

ω Vibrations du noyau dans le plan

Γ Vibrations du noyau hors du plan

INTERPRETATION ET DISCUSSION

DES RESULTATS

Les différents résultats obtenus à partir de l'étude potentiométrique montrent clairement l'existence de phénomènes d'association dans le système paranitrophénol - paranitrophénolate pour les trois milieux protiques considérés.

Pour rendre compte des phénomènes observés, on doit faire appel aux divers facteurs qui contrôlent les intéractions soluté-solvant et qui constituent le pouvoir solvatant spécifique du solvant. En effet, bien que la constante diélectrique soit un facteur important dans l'étude de ces phénomènes, elle est insuffisante pour rendre compte de toutes les variations observées lorsqu'on passe d'un solvant à l'autre.

La comparaison des résultats obtenus dans les milieux aqueux et hydroacétonique met en évidence l'influence de la concentration du soluté sur l'importance du phénomène d'association en solution, la concentration étant elle-même limitée par la solubilité du paranitrophénol et de ses sels. Ainsi, en milieu aqueux KCl 4M où le système paranitrophénol - paranitrophénolate de potassium est moins soluble qu'en milieu KCl 1M, les phénomènes d'association sont à peine perceptibles (90). Par contre, l'addition d'acétone, solvant dans lequel le paranitrophénol est plus soluble que dans l'eau (32), favorise les intéractions soluté - soluté.

Remarquons cependant, qu'en dehors du paramètre solubilité, la nature même du milieu doit exercer son effet spécifique sur l'association du soluté : on observe en effet sur les figures 7 et 8, qu'à concentration égale, la proportion de la forme ionique associée C_{21} est plus importante dans le milieu hydroacétonique que dans l'eau, ce qui va dans le sens des observations faites par JUILLARD (27,91). On peut expliquer cet effet du milieu, comme cela a déjà été fait pour d'autres systèmes (25), par une compétition entre solvatation ionique et association, qu'on représentera dans notre cas par les équilibres suivants :

$$(\emptyset O.xH_2O)^- \underset{}{\overset{(-xH_2O)}{\rightleftharpoons}} \emptyset O^- \overset{(+y\emptyset OH)}{\rightleftharpoons} (\emptyset O.y\emptyset OH)^-$$

Lorsque l'activité de l'eau diminue, par exemple par addition d'acétone au milieu aqueux, l'hydratation de l'ion paranitrophénolate diminue au profit de son association avec la molécule de paranitrophénol. Ce même effet de milieu, c'est-à-dire l'aptitude plus ou moins grande du solvant à solvater les espèces en solution, pourrait aussi expliquer le fait que l'association moléculaire (C_{20} et C_{30}) mise en évidence en milieu aqueux semble ne pas apparaître en milieu méthanolique.

Il est possible d'interpréter ce résultat en l'attribuant à une solvatation de la molécule ØOH plus élevée dans le méthanol que dans l'eau, ce qui a été constaté par JUILLARD (92). Ce fait est d'ailleurs confirmé par la détermination de la valeur approchée du coefficient d'activité de transfert $p\gamma(t)_{\text{ØOH, E}\rightarrow\text{M}}$ (93) calculée à partir des données de solubilités S_E et S_M du paranitrophénol dans l'eau et le méthanol (32), soit :

$$p\gamma(t)_{\text{ØOH, E}\rightarrow\text{M}} = -\log.\frac{S_E}{S_M} \simeq 1,8$$

Cette valeur positive de $p\gamma(t)_{\text{ØOH, E}\rightarrow\text{M}}$ indique que le paranitrophénol est plus solvaté par le méthanol que par l'eau. Les deux réactions, solvatation d'une part et autoassociation d'autre part, sont donc des réactions compétitives que l'on peut représenter par le schéma suivant :

$$\text{ØOH.xROH} \overset{(-x\text{ROH})}{\rightleftharpoons} \text{ØOH} \overset{(+y\text{ØOH})}{\rightleftharpoons} (\text{ØOH})_{(1+y)}$$

Dans un tel système, une solvatation du paranitrophénol plus prononcée dans le méthanol que dans l'eau s'accompagnera d'une diminution, voire d'une disparition de l'autoassociation. Cette dernière interprétation se trouve confirmée par l'étude spectrométrique infrarouge relative aux solutions de paranitrophénol dans le tétrachlorure de carbone en présence ou en absence de méthanol.

Si le méthanol devient le solvant comme c'est le cas dans la dernière partie de l'étude potentiométrique, la proportion des espèces auto-associées devient pratiquement négligeable devant celle des espèces solvatées.

Le méthanol étant un solvant particulièrement "associant" la molécule de paranitrophénol est largement solvatée en solution méthanolique, ce qui explique sa très grande solubilité dans un tel milieu. L'autoassociation et la solvatation étant par ailleurs deux phénomènes compétitifs, on comprend pourquoi l'association moléculaire mise en évidence dans les milieux aqueux, n'a pu être caractérisée en milieu méthanolique.

CONCLUSIONS

L'étude des phénomènes d'association dans le système paranitrophénol - paranitrophénolates (alcalins), tant en phase solide qu'en solution, montre le rôle fondamental joué par la liaison hydrogène dans la formation des différentes espèces associées mises en évidence.

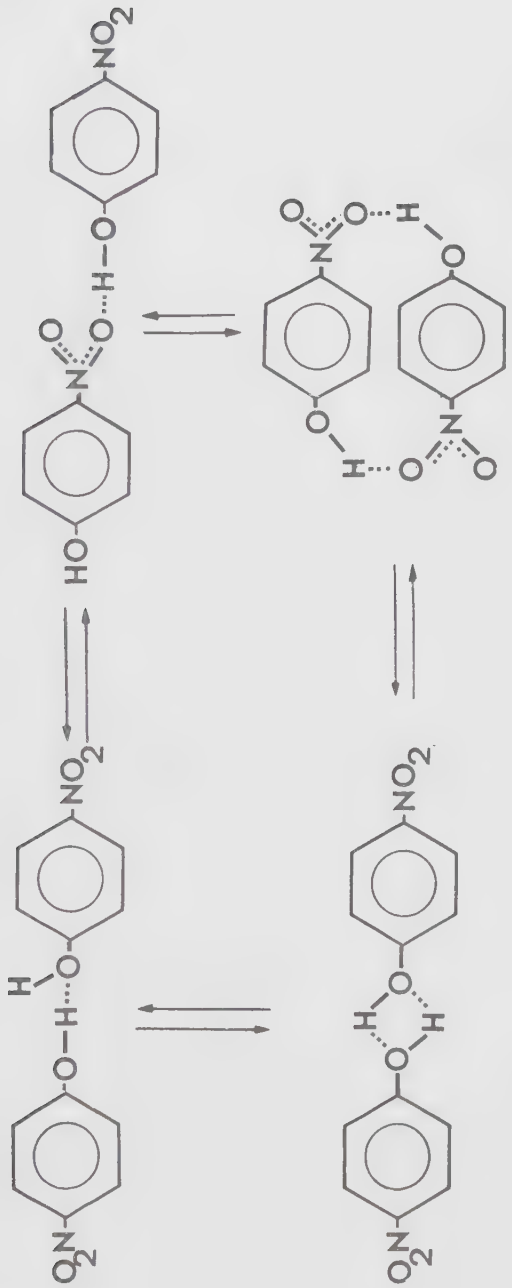
L'étude potentiométrique des solutions révèle la présence en milieu aqueux, hydroacétonique et méthanolique, des équilibres suivants d'association entre formes monomère, dimère et trimère :

$$2\text{ØOH} \overset{F_{20}}{\rightleftharpoons} (\text{ØOH})_2 \overset{k_{21}}{\rightleftharpoons} \text{ØOH}.\text{ØO}^- + \text{H}^+$$

$$3\text{ØOH} \overset{F_{30}}{\rightleftharpoons} (\text{ØOH})_3 \overset{k_{31}}{\rightleftharpoons} (\text{ØOH})_2.\text{ØO}^- + \text{H}^+$$

Les calculs entrepris à partir des différentes données expérimentales (ph, X, c) ont conduit aux valeurs des constantes d'équilibres consignées dans le tableau I et relatives à chaque milieu considéré.

Différents modèles d'association par liaison hydrogène représentés sur la figure 27 rendent compte des structures possibles de ces formes dimères, les structures analogues trimères peuvent aisément être imaginées. Dans un tel mode d'association les structures électroniques n'étant pas profondément modifiées, on comprend pourquoi les différences d'acidité entre forme monomère et formes associées sont faibles. (Tableau I). Il est intéressant de constater d'autre part, que l'introduction des constantes k_{22} et k_{32} relatives à la deuxième acidité des formes associées, n'a pas été nécessaire pour rendre compte des données expérimentales : l'association se faisant exclusivement par liaison hydrogène, toute neutralisation s'accompagne d'une coupure de la particule associée, l'ion dimère donnant naissance à deux ions monomères ($\phi OH.\phi O^- \rightarrow \phi O^- + \phi O^- + H^+$) ; quant à l'ion trimère il se scinde en ions dimère et monomère ($(\phi OH)_2.\phi O^- \rightarrow \phi OH.\phi O^- + \phi O^- + H^+$).



L'examen des structures représentés sur la figure 27 compte tenu des données de la littérature sur des études analogues (45, 94 à 99) laisserait supposer au premier abord, que les formes cycliques possédant deux liaisons hydrogène au lieu d'une, seraient plus stables que les chaînes ouvertes correspondantes. Or, d'après SCHNEIDER (100) l'énergie d'une liaison hydrogène est maximale quand l'axe de la liaison OH est aligné avec celui du doublet de l'atome d'oxygène d'une molécule voisine, ce qui va évidemment à l'encontre de la formation des structures cycliques. En fait il est possible que les différentes structures en équilibre coexistent en solution.

La spectrométrie infrarouge des solutions de paranitrophénol dans le tétrachlorure de carbone montre le rôle joué par les phénomènes de solvatation sur les équilibres d'autoassociation, et confirme le caractère compétitif de ces deux types de réactions.

L'étude à 25° C des diagrammes d'équilibre solide - liquide des systèmes ternaires :

$$\emptyset OH - \emptyset OK - H_2O$$

$$\emptyset OH - \emptyset ONa - H_2O$$

$$\emptyset OH - \emptyset ONa - CH_3OH$$

a permis de préciser la nature des phases solides et de définir leurs domaines d'existence.

Cette étude a mis en évidence, outre les paranitrophénolates neutres alcalins, quatre sels acides résultant de l'association de ces derniers avec du paranitrophénol ; ces espèces cristallisées ont pour formule :

$$p\text{-}NO_2C_6H_4OH.p\text{-}NO_2C_6H_4OK.2H_2O$$

$$p\text{-}NO_2C_6H_4OH.p\text{-}NO_2C_6H_4ONa.2H_2O$$

$$p\text{-}NO_2C_6H_4OH.p\text{-}NO_2C_6H_4ONa.CH_3OH$$

$$3\ p\text{-}NO_2C_6H_4OH.2\ p\text{-}NO_2C_6H_4ONa.3CH_3OH$$

A notre connaissance ces deux derniers sels ne sont pas signalés dans la littérature.

L'analyse thermogravimétrique a permis de vérifier le degré de solvatation des différents sels obtenus ainsi que le comportement thermique des molécules de solvant dont on a étudié la réversibilité structurale. Les paranitrophénolates anhydres se décomposent explosivement au-dessus de 295º C environ.

L'examen des spectres infrarouges des phases solides, et en particulier les attributions des fréquences relatives au groupement OH, conduisent, par analogie à d'autres études, à la conclusion que les sels acides du paranitrophénol entreraient dans la catégorie des sels acides à liaison forte.

d'ordre C.N.R.S. : A.O. 10. 192.

"Vu et permis d'imprimer
Marseille, le 17 juillet 1974
Le Président,
F. BOREL "

BIBLIOGRAPHIE

1) FRISTZSCHE - Ann. Chem., 1859, 110, 155.

2) POST et MEHRTENS - Ber., 1875, 8, 1552.

3) H. GOLDSCHMIDT - Z. phys. Chem., 1895, 17, 145.

4) SALKOWSKI - Ann. Chem., 1874, 174,280.

5) D.GODDARD et A.E GODDARD - J. chem. Soc., 1922, 121, 54.

6) I.M.KOLTHOFF, M.K. CHANTOONI et S. BOWMIK - J. amer. chem.Soc., 1966, 88, 5430.

7) J. JUILLARD - J. Chim. phys., 1970, 67, 691.

8) O. TOCHIYAMA, M. KOYAMA et T. FUJINAGA - Bull.chem. Soc. Jap., 1971, 44, 3028.

9) M.J. ASTLE et W.V. CONNELL - J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 35 et 2395.

10) Y. GINETTI - Naturwissenschaften, 1954, 41, 333.

11) A. PIEKARA - Acta phys. Polon., 1951, 11, 99.

12) I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI - J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 4428.

13) I.M. KOLTHOFF, M.K. CHANTOONI et S. BOWMIK - J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 23.

14) I.M. KOLTHOFF, M.K. CHANTOONI et H. SMAGOWSKI - Anal. Chem.,1970, 42, 1622.

15) M. KOYAMA, O. TOCHIYAMA et T. FUJINAGA - Bull. chem. Soc. Jap., 1971, 44, 1591.

16) J.F. COETZEE et G.R. PADMANABHAN - J. phys. Chem., 1965, 69, 3193.

17) P.SOUCHAY - Ions minéraux condensés, Masson, Paris, 1969.

18) F.J.C. ROSSOTTI et H.ROSSOTTI - The determination of stability constants, Mc Graw - Hill Book Co-Inc., New-York, 1961.

19) J.ERRERA et P. MOLLET - Nature, 1936, 882.

20) J.ERRERA et P. MOLLET - C.R. Acad. Sci. Paris, 1937, 204, 259.

21) J.J.FOX et A.E. MARTIN - Proc. Roy. Soc., 1937, 162 A, 419.

22) F.A. SMITH et E.C. CREITZ - J. Res. nation. Bur. Stand., 1937, 162 A, 419.

23) B.E. CONWAY, J. BOCKRIS et H. LINTON - J. phys. Chem., 1956, 24, 834.

24) R. PANOSSIAN, J. GALEA et M. ASSO - Ann. Chim., 1972, 7, 223.

25) M. ASSO, E. LANZA, J. HALADJIAN et P. BIANCO - Bull. Soc. chim., 1971, 1258.

26) G. CARPENI, J. HALADJIAN et S. POIZE - J. Chim. phys., 1964, 61, 733.

27) J. JUILLARD - Thèse, Clermont-Ferrand, 1968.

28) P. BIANCO, J. HALADJIAN, R. PILARD et L. ASSO - Electroanal. chem. and Interfacial Electrochemistry, 1974, 49, 273.

29) J. BIZOT - Bull. Soc. chim., 1967, 151.

30) G. CARPENI, G. DOUBLE, G. FERRONI, C. ROQUE, P. ASENSI, G. NGO-NGOC - Electrochimica Acta, 1969, 14, 587.

31) F.A.H. SCHREINEMAKERS - Z. phys. Chem., 1893, 11, 76.

32) SEIDELL - Solubility of organic compounds, 3rd ed., D. Van Nostrand Co., New-York, N.Y., 1941, 362.

33) G. CARPENI - Canad. J. Chem., 1968, 46, 1788.

34) G. CARPENI - Ann. Fac. Sci., Marseille, 1960.

35) G. CARPENI - J. Chim. phys., 1969, 66, 327.

36) G. CARPENI, E. BOITARD, R. PILARD et S. POIZE - J. Chim. phys., 1973, 70, 850.

37) J. LEFEBVRE - J. Chim. phys., 1957, 54, 553.

38) J. BYE - C.R. Acad. Sci. Paris, 1954, 238, 239.

39) L.G. SILLEN - Acta chem. scand., 1961, 15, 1981.

40) J.P. SCHWING - J. Chim. phys., 1964, 61, 508.

41) A. MARTENS - Thèse, Marseille, 1964.

42) P. BIANCO - Thèse, Marseille, 1964.

43) M. ASSO - Thèse, Marseille, 1968.

44) H.N. FARRER et F.J.C. ROSSOTTI - Acta chem. scand., 1963, 17, 1824.

45) G. GEHIN - Thèse, Marseille, 1965.

46) G.A. HARLOW et D.H. MORNAN - Anal. Chem., 1968, 1 A, 418.

47) G.R. NASH et C.B. MONK - J. chem. Soc., 1957, 4274.

48) G. CHARLOT et B. TREMILLON - "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus", Gauthier - Villars, Paris, 1963, 62.

49) R. PANOSSIAN - Thèse de Spécialité, Marseille, 1971.

50) R. PANOSSIAN - Ann. Chim., 1973, 8, 187.

51) R. PANOSSIAN et J. HALADJIAN - Ann. Chim., 1969, 4, 345.

52) R. PANOSSIAN et J. HALADJIAN - Ann. Chim., 1973, 8, 27.

53) J. HALADJIAN et G. CARPENI - Bull. Soc. chim., 1956, 1686.

54) MONNET et BENDA - Bull. Soc. chim., 1898, 19, 691.

55) H. MEYER - Z. anal. Chem., 1924, 64, 72.

56) U. LIDDEL et E.D. BECKER - Spectrochim. Acta, 1957, 10, 70.

57) W. MASSCHELEN - Spectrochim. Acta, 1961, 17, 369.

58) R.M. BADGER et S.H. BAUER - J. chem. Phys., 1936, 4, 711.

59) G.M. BARROW - J. phys. Chem., 1955, 59, 1129.

60) C. FLETT - Spectrochim. Acta, 1957, 10, 21.

61) T.D. FLYNN, R.L. WERNER et B.M. GRAHAM - Austral. J. Chem., 1959, 12, 575.

62) M. OKI et HIWAMURA - Bull. chem. Soc. Jap., 1959, 32, 950.

63) R.E. RICHARD - Trans. Faraday Soc., 1948, 44, 40.

64) R. MECKE et H. KEMPTER - Naturwissenschaften, 1939, 27, 683.

65) E.G. HAFFMANN - Z. phys. Chem., 1943, B 53, 179.

66) I. PRIGOGINE - Contribution à l'étude spectroscopique dans l'infrarouge proche de la liaison hydrogène et la structure des solutions , Académie Royale de Belgique, Mémoires Sciences, 1943, 20.

67) M.M. DAVIES et G.B.B.M. SUTHERLAND - J. chem. Phys., 1937, 5, 605.

68) L.J. BELLAMY et R.J. PACE - Spectrochim. Acta, 1966, 22, 525.

69) H. BEIJER - Thèse, Leyde, 1958.

70) C. GARRIGOU-LAGRANGE - Thèse, Bordeaux, 1962.

71) R. MECKE et G. ROSSMY - Z. Electrochem., 1955, 59, 866.

72) S. PINCHAS - Spectrochim. Acta, 1972, 28, 801.

73) C. SCHERINGER, J.O. WEHRAHN et M. VAN STECKELBERG - Z. Electrochem., 1960, 64, 381.

74) R. TELLGREN et I. OLOUSSON - J. chem. Phys., 1971, 54, 127.

75) H. EINSPAHR, R.E. MARSH et J. DONOHUE - Acta crystallogr., 1971, 54, 127.

76) F.H. MOORE et L.F. POWER - Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1971, 7, 873.

77) A. NOVAK, P. SAUMAGNE et L.D.C. BOK - J. Chim.,phys., 1963, 60, 1385.

78) I. NAHRINGBAUER - Acta chem. scand., 1969, 23, 1653.

79) A. NOVAK - J. Chim. phys., 1972, 69, 1615.

80) J.M. SKINNER, G.M.D. STEWART et J.C. SPEAKMAN - J. chem. Soc., 1954, 180.

81) D. HADZI, A. NOVAK et J.E. GORDON - J. phys. Chem., 1963, 67, 1118.

82) D. HADZI et A. NOVAK - Infrared Spectra of and hydrogen bonding in some acid salts of carboxylic acids , University of Ljubljana, 1960.

83) A. NOVAK - Structure and bonding , 1974, 18, 177.

84) D.HADZI et A.NOVAK - Proc. Chem. Soc., 1960, 241.

85) W.TAKEI - Ph. D. Thèse, California, 1957. (d'après 81).

86) J.M. SKINNER et J.C. SPEAKMAN - J. chem. Soc., 1951, 185.

87) H.N. SHRIVASTAVA et J.C. SPEAKMAN - J. chem. Soc., 1961, 1151.

88) J.C. SPEAKMAN et H.H. MILLS - J. chem. Soc., 1961, 1164.

89) R. BLINC, D. HADZI et A. NOVAK - Z. Elektrochem., 1960, 64, 567.

90) B.P. NIKOL'SKII, E.E. YUDOVICH, V.P. PAL'CHEVSKII et V.N. SPEVAK - Zh. obshch. Khim., 1969, 8, 1673.

91) J. JUILLARD - Bull. Soc. chim., 1966, 1727.

92) J. JUILLARD - C.R. Acad. Sci. Paris, 1969, 268, 2251.

93) S.J. PARKER - J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 5049.

94) R. CARDINAUD - Thèse, Paris, 1959.

95) L.P. KUHN et R.E. BOWMAN - Spectrochim. Acta, 1961, 17, 650.

96) M. ITO - J. mol. Spectro., 1960, 4, 125.

97) R. MECK - Discuss. Faraday Soc., 1950, 9, 161.

98) T. CAIRUS et G. EGLINTON - Nature, 1962, 196, 535.

99) G.C. PIMENTEL et A.L. Mc CLELLAN - The hydrogen bond, Freeman, San Francisco, 1960.

100) W.G. SCHNEIDER - J. Chem. Phys., 1955, 23, 26.

TABLE DES MATIERES

RESUME..... 2

INTRODUCTION..... 6

NOTATIONS..... 11

PREMIERE PARTIE - Produits, Techniques et Appareillages.

I - Produits..... 15
II - Potentiométrie..... 17
III - Spectrométrie infrarouge..... 21
IV - Etablissement des diagrammes d'équilibre..... 22
V - Thermogravimétrie..... 23

DEUXIEME PARTIE - Etude potentiométrique de l'association en solution.

I - Résultats expérimentaux..... 25
II - Analyse des résultats
1) Nature des espèces associées..... 32
2) Détermination des constantes de formation..... 36
3) Calcul en "retour"..... 40
III - Calcul de la composition des solutions..... 47

TROISIEME PARTIE - Préparations, Solubilités et Comportements thermiques des paranitrophénolates alcalins obtenus par voie aqueuse et méthanolique.

I - Diagrammes d'équilibre des systèmes ternaires

1) Paranitrophénol-paranitrophénolate de potassium-eau.... 53
2) Paranitrophénol-paranitrophénolate de sodium-eau..... 58
3) Paranitrophénol-paranitrophénolate de sodium-méthanol.. 62

II - Etude thermogravimétrique des sels

1) Des sels neutres..... 66
2) Des sels acides..... 73

QUATRIEME PARTIE - Etude de l'association par spectrométrie infrarouge.

I - Etude en solution..... 85
II - Etude des sels en phase solide..... 91

CINQUIEME PARTIE - Interprétation et Discussion des résultats..... 105

CONCLUSION..... 110

BIBLIOGRAPHIE..... 117